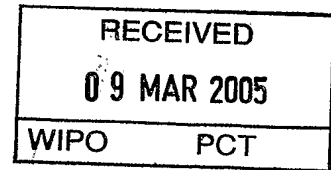


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP05/1031

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 006 104.1
Anmeldetag: 06. Februar 2004
Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von geträgerten
Katalysatoren für die Polymerisation
IPC: C 08 F 4/42

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Kahle

"Verfahren zur Herstellung von geträgerten Katalysatoren für die Polymerisation"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Katalysatoren insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen, die entsprechenden geträgerten Katalysatoren sowie deren Verwendung in der Polymerisation.

Polymerisationen erfolgen großtechnisch vielfach als Gasphasen- oder Suspensionspolymerisationen, wofür sich homogene Katalysatoren nur bedingt eignen. Es tritt häufig eine Agglomeration auf mit der Folge, dass sich der Katalysator beispielsweise an den Reaktorwänden etc. ablagert. Weiterhin ergeben homogene Katalysatoren mehlartige Polymerisate, die nicht gefördert werden können. Diese können sich leicht elektrostatisch aufladen, was zu Staubexplosionen führen kann. Aus diesem Grund wurden geträgerte Katalysatoren entwickelt.

Polymerisationskatalysatoren, die anorganische Verbindungen wie Silicium- bzw. Aluminiumoxide, beispielsweise Kieselgel oder modifiziertes Kieselgel als Trägermaterial enthalten, spielen eine wesentliche Rolle für die Herstellung von Polymeren. Die Zusammensetzung des Trägermaterials hat dabei ebenso wie die des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Leistung des Katalysators im Polymerisationsverfahren, die Aktivität des Katalysators sowie die Struktur und die Eigenschaften des entstehenden Polymers.

Bei der Verwendung von Trägern tritt als Nachteil im Vergleich zur homogenen Polymerisation ein Rückgang der Aktivität des Katalysators auf. Im Stand der Technik bekannte granuläre Träger weisen beispielsweise eine niedrige Produktivität bei einem hohen Feinanteil auf, was zu einem unwirtschaftlichen Verfahren führt.

Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen als Trägermaterial für Katalysatoren sind im Stand der Technik wohlbekannt. Ein grundlegendes Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials sowie eines Katalysators zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen wird beispielsweise in der DE-A 25 40 279 offenbart. Dabei geht man von einem kugelförmigen Kieselsäure-Hydrogel aus, das einen Teilchendurchmesser von 1 mm bis 8 mm aufweist.

In der WO 97/48742 werden locker aggregierte Katalysatorträgerzusammensetzungen offenbart, die eine Teilchengröße von 2 μm bis 250 μm und eine spezifische Oberfläche von 100 m^2/g bis 1000 m^2/g aufweisen, wobei die Trägerteilchen Teilchen von anorganischem Oxid mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 30 μm und einen Binder, der diese Teilchen locker aneinander bindet, enthalten.

fw

5 Gegenstand der WO 97/48743 sind fragile, agglomerierte Katalysatorträgerteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm bis 250 µm und einer spezifischen Oberfläche von 1 m²/g bis 1000 m²/g, die durch Sprühtrocknung von Primärpartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 3 µm bis 10 µm hergestellt werden. Die Primärpartikel zur Herstellung der agglomerierten Katalysatorträgerteilchen werden hierbei auf Basis einer Aufschlämmung von trocken und optional nass vermahlenen anorganischen Oxidpartikeln in Wasser gebildet.

10 In der EP 1 120 158 werden Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren offenbart, die ein teilchenförmiges anorganisches Oxid als Träger enthalten, welches aus Teilchen besteht, die sich aus Primärpartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 µm bis 10 µm zusammensetzen und die zwischen den Primärpartikeln Hohlräume enthalten.

15 Die Nachteile der fragilen agglomerierten Katalysatorträgerteilchen liegen insbesondere darin, dass diese Polymerisate erzeugen, deren Feinanteil sehr hoch ist. Der Begriff "Feinanteil" bezeichnet Anteile des Polymerisates, die kleiner als 250 µm sind.

20 Ein hoher Feinanteil kann zu Nachteilen im Polymerisationsverfahren, beispielsweise im Reaktor bzw. bei der Entspannung, zu einer schlechten Handhabbarkeit des Polymerisats, beispielsweise beim Transport, wie auch zu Nachteilen des Polymerprodukts, beispielsweise bei der Fließfähigkeit, führen.

25 Beispielsweise kann ein hoher Feinanteil dazu führen, dass sich der Feinanteil im Reaktor aufladen kann, dass sich im Reaktor Beläge bilden oder sich der Feinanteil, insbesondere im Gasphasenverfahren, beispielsweise in Leitungen, insbesondere in den Austragsleitungen, festsetzt und diese verstopfen kann. Dies kann ein Abschalten der Anlage notwendig machen. Weiterhin kann ein hoher Feinanteil, insbesondere im Suspensionsverfahren, zu Nachteilen beispielsweise im downstream-Bereich führen. So kann ein hoher Feinanteil dazu führen, dass
30 der Feinanteil in Lösemitteln wie Kohlenwasserstoffen, oder auch beispielsweise mit zur Polymerisation zugesetztem Hexen, zu einem Verkleben des Polymerisates beispielsweise im Entspannungsbehälter führt.

35 Ein hoher Feinanteil kann weiterhin den Transport oder die Förderung des Polymerisats, insbesondere bei pneumatischer Förderung, beeinträchtigen. Weiterhin kann ein hoher Feinanteil in Förderleitungen oder auch bei einer Lagerung der Polymere, beispielsweise in Silos, zu einer Separation des Feinanteils oder einer elektrostatischen Aufladbarkeit führen. Eine elektrostatische Aufladung kann zu sogenannten Staubexplosionen bei der Förderung oder der

Lagerung des Polymerisats führen. Weiterhin können durch einen hohen Feinanteil die Fließfähigkeit oder die Rieselfähigkeit des Polymers beeinträchtigt werden. Beispielsweise kann sich eine beeinträchtigte Fließfähigkeit im Extruder insbesondere an den Extruderschnecken nachteilig auswirken.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren sowie geträgerte Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, die wenigstens einen der vorgenannten Nachteile des Standes der Technik überwinden.

10

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen, umfassend die Schritte:

- a) Herstellung eines Hydrogels;
- b) Vermahlen des Hydrogels zu einem feinputikulären Hydrogel;
- c) Erzeugung eines Slurries auf Basis des feinputikulären Hydrogels;
- d) Trocknen des das feinputikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers für Katalysatoren;
- e) Erzeugung des geträgerten Katalysators durch Aufbringen wenigstens eines Übergangsmetalls und/oder wenigstens einer Übergangsmetallverbindung auf den Träger für Katalysatoren und gegebenenfalls Aktivierung,

15

20

wobei man im Schritt b) ein feinputikuläres Hydrogel erzeugt, wobei:

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$,

25

aufweisen, und wobei man in Schritt e) einen gemäß den Schritten a) bis d) herstellbaren Träger für Katalysatoren verwendet.

30

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft erfindungsgemäß herstellbare geträgerte Katalysatoren sowie deren Verwendung insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen.

Noch ein Gegenstand der Erfindung betrifft Polymerisate von Olefinen, welche unter Verwendung von erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren erhältlich sind, sowie Fasern, Folien und/oder Formkörper, welche Polymerisate von Olefinen, erhältlich unter Verwendung von erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren, enthalten.

5

Unter einem Katalysator wird im Sinne der Erfindung ein vorzugsweise geträgerter Katalysator verstanden. Unter einem geträgerten Katalysator wird im Sinne der Erfindung ein Katalysatorsystem verstanden, umfassend einen Träger, wenigstens ein Übergangsmetall und/oder wenigstens eine Verbindung eines Übergangsmetalls sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Aktivatoren.

10

Es wurde überraschend gefunden, dass bei Verwendung erfindungsgemäß herstellbarer geträgerter Katalysatoren die erhaltenen Polymerisate in bevorzugten Ausführungsformen ein höheres Schüttgewicht aufweisen und gleichzeitig einen geringeren Feinanteil aufweisen.

15

Träger im Sinne dieser Erfindung sind die Partikel, die gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugbar sind. Diese Partikel können als Träger für Katalysatoren dienen. Ferner können die erfindungsgemäß herstellbaren Partikel auch selbst eine katalytische Aktivität aufweisen.

20

Im Sinne dieser Erfindung handelt es sich in Schritt b) vorzugsweise um Hydrogel-Partikel und nicht um Xerogel-Partikel oder Oxid-Partikel. Angaben zu Partikelgröße, Durchmesser oder der mittleren Partikelgröße beziehen sich auf Hydrogel-Partikel.

25

Hydrogele bezeichnen Wasser-enthaltende Gele anorganischer Hydroxide, bevorzugt auf der Basis von Silicium, die als dreidimensionales Netzwerk vorliegen. Xeroge bezeichnen Gele, welchen Wasser entzogen wurde, beispielsweise durch Lösemittelaustausch oder Trocknen, so dass der Wassergehalt des Gels weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, beträgt.

30

Bevorzugt liegt der Wassergehalt des erfindungsgemäß herstellbaren Hydrogels bei wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrogels.

35

Unter dem Begriff "Hydrogel" sind im Sinne dieser Erfindung alle zur Herstellung von Trägern geeigneten Hydrogele, bevorzugt auf der Basis von anorganischen Hydroxiden, zu verstehen. Vorzugsweise bezeichnet der Begriff "Hydrogel" Hydrogele auf Basis von siliciumhaltigen

Ausgangsstoffen, bevorzugt werden Hydrogele auf Basis von Kieselsäure unter dem Begriff "Hydrogel" verstanden.

Die Herstellung eines Kieselsäure-Hydrogels erfolgt vorzugsweise durch saure oder basische Fällung aus Wasserglas. Die Herstellung des Hydrogels erfolgt bevorzugt durch Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure. Anschließend wird das entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium mittels einer Düse versprüht. Das dabei eingesetzte Düsenmundstück führt nach Erstarrenlassen des Hydrosols in dem gasförmigen Medium zu Hydrogel-Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße, die durch die Auswahl der Düse in einem Bereich von beispielsweise 1 mm bis 20 mm variiert werden kann. Vorzugsweise weisen die Hydrogel-Teilchen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 2 mm bis 10 mm, bevorzugt im Bereich von 5 mm bis 6 mm auf. Das Waschen der Hydrogel-Teilchen kann beliebig erfolgen, bevorzugt mit ca. 50°C bis 80 °C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozess.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können die Hydrogel-Teilchen vor dem Waschen und/oder nach dem Waschen mit der alkalischen Lösung optional einem Alterungsschritt im Bereich von 1 Stunde bis 100 Stunden, bevorzugt im Bereich von 5 Stunden bis 30 Stunden, unterzogen werden, wodurch Porenvolumen, Oberfläche und/oder mittlerer Porenradius des Trägers einstellbar sind.

Die Hydrogel-Teilchen können gesiebt und Fraktionen mit bevorzugtem Durchmesser isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Hydrogel wird vorzugsweise nicht auf Basis einer Aufschlämmung von Oxiden und/oder Xerogelen in Wasser oder einem anderen Lösemittel gebildet. Ein erfindungsgemäß verwendbares Hydrogel ist vorzugsweise ein nach einem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestelltes Kieselsäure-Hydrogel.

Neben dem Versprühen eines Hydrosols sind ebenfalls andere im Stand der Technik bekannte Verfahren zur Herstellung des Hydrogels verwendbar. Beispielsweise können zur Herstellung erfindungsgemäßer Träger ebenso Hydrogele, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogele, verwendet werden, die auf im Stand der Technik bekannte Weise, beispielsweise aus siliciumhaltigen Ausgangsstoffen wie Alkalimetallsilikaten, Alkylsilikaten und/oder Alkoxysilanen, herstellbar sind.

Die Größe verwendbarer Hydrogel-Teilchen kann in weiten Bereichen, beispielsweise in Bereichen von einigen Mikrometern bis zu einigen Zentimetern, variieren. Die Größe

verwendbarer Hydrogel-Teilchen liegt bevorzugt im Bereich von 1 mm bis 20 mm, ebenso können jedoch auch sogenannte Hydrogel-Kuchen verwendet werden. Vorteilhafter Weise können Hydrogel-Teilchen, die eine Größe im Bereich ≤ 6 mm aufweisen, verwendet werden. Diese fallen beispielsweise als Nebenprodukt bei der Herstellung von granulären Trägern an.

5

Gemäß Schritt a) herstellbare Hydrogele sind vorzugsweise weitgehend kugelförmig. Gemäß Schritt a) herstellbare Hydrogele weisen weiterhin bevorzugt eine glatte Oberfläche auf. Gemäß Schritt a) herstellbare Kieselsäure-Hydrogele weisen bevorzugt einen Feststoffgehalt im Bereich von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 17 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , auf.

10

Vorzugsweise erzeugt man im Schritt b) ein feinpartikuläres Hydrogel, wobei der Feststoffgehalt des Hydrogels im Bereich von > 0 Gew.-% bis ≤ 25 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 8 Gew.-% bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 9 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 Gew.-% bis 11 Gew.-%, berechnet als Oxid, liegt. Besonders bevorzugt erzeugt man im Schritt b) ein feinpartikuläres Kieselsäure-Hydrogel, wobei der Feststoffgehalt des Hydrogels im Bereich von > 0 Gew.-% bis ≤ 25 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 8 Gew.-% bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 9 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 Gew.-% bis 11 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , liegt. Die Einstellung des Feststoffgehaltes erfolgt bevorzugt durch Verdünnung, beispielsweise durch Zugabe von vollentsalztem Wasser.

15

20

Das Hydrogel wird zu einem feinpartikulären Hydrogel vermahlen, wobei man das Hydrogel erfindungsgemäß zu sehr feinen Partikeln vermahlt. Erfindungsgemäß erzeugt man im Schritt b) ein Hydrogel, wobei:

25

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$,

30

aufweisen.

35

Werden im Sinne dieser Erfindung Angaben in Vol.-% oder Gew.-% gemacht, versteht es sich von selbst, dass die jeweiligen Anteile in Vol.-% oder Gew.-% so gewählt werden, dass diese 100 Vol.-% oder 100 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtzusammensetzung, nicht überschreiten.

Die Vorteile des Trägers, welcher aus erfindungsgemäß vermahlenden Hydrogel-Partikeln herstellbar ist, ergeben sich dadurch, dass der Träger bevorzugt ein kompaktes Gefüge aufweist. Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt zu sein, wird angenommen, dass sich die

5 erfindungsgemäßen Hydrogel-Partikel in hoher Packungsdichte bei der Bildung des Trägers zusammenlagern können.

Vorteilhafter Weise weisen Katalysatorsysteme umfassend erfindungsgemäß herstellbare Trägern, welche aus gemäß Schritt b) erzeugbaren Hydrogelpartikeln herstellbar sind, eine

10 besonders gute Produktivität auf.

Eine bevorzugte Verteilung der Partikelgrößen weist das feinpartikuläre Hydrogel auf, wenn wenigstens 75 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich

15 von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 30 \mu\text{m}$, weiterhin vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 20 \mu\text{m}$, noch bevorzugter im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 18 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 15 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 13 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 11 \mu\text{m}$, aufweisen.

20

Eine weiterhin bevorzugte Verteilung der Partikelgrößen weist das feinpartikuläre Hydrogel auf, wenn wenigstens 75 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-%

25 % der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 30 \mu\text{m}$, weiterhin vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 20 \mu\text{m}$, noch bevorzugter im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 18 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 15 \mu\text{m}$,

30 weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 13 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 11 \mu\text{m}$, aufweisen.

Eine besonders bevorzugte Verteilung der Partikelgrößen weist das feinpartikuläre Hydrogel auf, wenn wenigstens 75 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 30 \mu\text{m}$,

35

weiterhin vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 25 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 20 \mu\text{m}$, noch bevorzugter im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 18 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 15 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 13 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 11 \mu\text{m}$, aufweisen.

Die aus den erfindungsgemäßen Hydrogelpartikeln herstellbaren Träger zeichnen sich vorzugsweise durch eine hohe Homogenität aus. Ein hohe Homogenität des Trägers kann dazu führen, dass die Aufbringung eines Katalysators auf den Träger ebenfalls in hoher Homogenität erfolgen kann und die Polymerisationsprodukte höhere Molekulargewichte aufweisen können.

Es ist bevorzugt, dass das feinpartikuläre Hydrogel eine enge Verteilung der Partikelgrößen aufweist. Beispielsweise können wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 6,5 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 5,5 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 4,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

Weiterhin können bevorzugt wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 6,5 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 5,5 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 4,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

In weiterhin vorteilhafter Weise können bevorzugt wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 6,5 \mu\text{m}$, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 5,5 \mu\text{m}$, weiterhin ganz besonders

bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, ferner ganz besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 4,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

In vorteilhafter Weise weisen wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%,

- 5 besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, auf. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich
- 10 von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,4 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

- 15 In weiterhin vorteilhafter Weise weisen wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$,

besonders bevorzugt von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, auf. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10

- 20 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,4 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

25

In besonders vorteilhafter Weise weisen wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,8 \mu\text{m}$,

besonders bevorzugt von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, auf. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn wenigstens 5 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10

- 30 Vol.-%, der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,4 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,2 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 0,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweisen. Besonders vorteilhaft weisen wenigstens 10 Vol.-% der

35

Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 0,5 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 0,5 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$ auf.

Bevorzugt ist, dass man im Schritt b) ein feinpartikuläres Hydrogel, welches eine vorzugsweise enge Verteilung der Partikelgrößen aufweist, erzeugt, wobei:

- wenigstens 10 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,5 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 2,0 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,8 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 1,6 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 50 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 7 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 4 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 90 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 21 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 16 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 14 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$,

aufweisen.

Ferner können

- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 2 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 10 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $\geq 1 \mu\text{m}$,

aufweisen.

Das Hydrogel kann eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $\geq 1 \mu\text{m}$ bis $\leq 8 \mu\text{m}$ aufweisen.

Bevorzugt weist das Hydrogel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $\geq 1,2 \mu\text{m}$ bis $\leq 6 \mu\text{m}$, weiterhin bevorzugt im Bereich von $\geq 1,5 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $\geq 2 \mu\text{m}$ bis $\leq 4 \mu\text{m}$ auf.

Die Angabe der erfindungsgemäßen Partikelgrößen bezieht sich auf Hydrogelpartikel im Sinne der Erfindung, vorzugsweise nicht auf Partikel eines Gels, dem Wasser entzogen wurde, oder eines Oxids. Die Größe der Hydrogelpartikel kann sich durch das Trocknen eines Gels auf bis zu ein Zehntel der Größe des nicht getrockneten Hydrogels verringern. Die Angabe der Größe der erfindungsgemäßen Hydrogelpartikel bezieht sich vorzugsweise auf ein Hydrogel, dem bis zu seiner Vermahlung kein Wasser entzogen wurde. Die Angabe der Partikelgröße bezieht sich vorzugsweise nicht auf Partikel, die aus der Aufschlammung von anorganischen Oxiden, Oxid-/Hydroxiden und/oder Xerogelen in Wasser oder einem anderen Lösemittel gebildet wurden. Die angegebenen Größen der erfindungsgemäß herstellbaren Hydrogel-Partikel beziehen sich somit

vorzugsweise auf Partikel, die sich deutlich von den im Stand der Technik verwendeten Teilchen unterscheiden.

5 Erfindungsgemäß wird im Schritt b) vorzugsweise ein Hydrogel vermahlen. Das Hydrogel kann während dieses Schrittes des Vermahlens Zusätze von anorganischen Oxiden, Oxid-/Hydroxiden und/oder Xerogelen aufweisen. Das Hydrogel wird vorzugsweise feucht und/oder nass zu einem feinputikulären Hydrogel vermahlen. Ein feuchtes oder nasses Vermahlen bezieht sich auf das Vermahlen eines Hydrogels, welches bis zum Zeitpunkt des Vermahlens vorzugsweise nicht getrocknet wird und/oder dem bis zum Vermahlen vorzugsweise kein Wasser entzogen wurde.
10 Weiterhin werden die Bedingungen des Vermahlens derart ausgewählt, dass dem Hydrogel während des Vorgangs des Vermahlens vorzugsweise kein Wasser entzogen wird. Das Hydrogel wird in Schritt b) vorzugsweise nicht trocken vermahlen.

15 "Oxid-/Hydroxide" bezeichnen im Sinne dieser Erfindung Verbindungen, die einen geringeren Wassergehalt als ein Hydrogel aufweisen, ohne dass der Verbindung das Wasser bis zur Bildung des entsprechenden Oxids entzogen wurde.

20 Das Vermahlen des Hydrogels kann in einer geeigneten Mühle, beispielsweise einer Stift- oder einer Pralltellermühle erfolgen, bevorzugt wird das Hydrogel in einer Rührwerkskugelmühle nassvermahlen. Das Vermahlen des Hydrogels kann in einem Schritt und/oder in einer Mühle oder in mehreren Schritten und/oder verschiedenen Mühlen erfolgen. Bevor das Hydrogel fein vermahlen wird, kann das Hydrogel vorzerkleinert oder vorvermahlen werden.

25 Die vorteilhaften Eigenschaften des Trägers für Katalysatoren ergeben sich durch das erfindungsgemäße feine Vermahlen der Hydrogelpartikel. Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger führen nach Aufbringen von Katalysatorverbindungen zu geträgerten Katalysatoren, die in bevorzugten Ausführungsformen eine überraschend hohe Produktivität aufweisen. Dies ist insbesondere überraschend, da entsprechend der allgemeinen Lehre sehr kleine, fein vermahlene, Hydrogel-Partikel zu Trägerpartikeln führen, die eine sehr
30 hohe Packungsdichte aufweisen, was eine Abnahme der Produktivität des Katalysators bewirken würde.

35 Die feinputikulären Hydrogelpartikel können nach dem Vermahlen gesiebt werden. Auf Basis des feinputikulären Hydrogels erzeugt man einen Slurry, umfassend feinputikuläres feuchtes Hydrogel, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogel. Der Begriff "Slurry" hat im Sinne dieser Erfindung die Bedeutung einer Maische. Die Erzeugung eines Slurries kann beispielsweise ein Einstellen des Feststoffgehaltes, eine Einstellung des pH-Wertes, eine Einstellung der Viskosität, eine

Zugabe von Hydroxiden, Oxid/-Hydroxiden, Oxiden und/oder Salzen, Zusätzen und/oder Füllstoffen umfassen.

In vorteilhaften Ausführungsformen kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dem Slurry und/oder dem Hydrogel im Schritt b) insbesondere vor dem Vermahlen Zusätze zuzusetzen. Ein Zusetzen im Schritt b) hat im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise die Bedeutung, dass die Zusätze bevorzugt vor dem Vermahlen zugesetzt werden und vorzugsweise mit dem Hydrogel vermahlen werden. Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren im Schritt b) die Zugabe von Stoffen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, Zusätze und/oder Füllstoffe umfassen und/oder es kann vorzugsweise eine Einstellung des pH-Wertes in Schritt b) vorgesehen sein.

Geeignete anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, und/oder Oxide sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, und/oder Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans, des Zirkoniums und/oder eines der Metalle der I. oder der II. Hauptgruppe des Periodensystems und/oder Mischungen davon. Bevorzugt setzt man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und/oder Mischungen davon, zu. Ganz besonders bevorzugt sind anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Al_2O_3 , AlOOH , AlPO_4 und/oder ZrO_2 . Bevorzugt sind ferner Magnesiumoxid und/oder Schichtsilikate. Es können auch Mischoxide wie Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate eingesetzt werden. Zugesetzt werden können frisch herstellbare Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, aber auch kommerziell erhältliche Zusammensetzungen. Vorzugsweise werden dem Hydrogel und/oder dem Slurry nass vermahlene, anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide zugesetzt. Es kann erfindungsgemäß auch vorgesehen sein, dass man das Hydrogel und/oder den Slurry ohne Zusatz von trocken vermahlenden anorganischen Oxiden ausgewählt aus der Gruppe umfassend SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und Mischungen davon, erzeugt.

Der Anteil an zusetzbaren Hydroxiden, Oxid/-Hydroxiden, Oxiden und/oder Salzen kann in weiten Bereich variieren. Der Anteil zusetzbarer Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze liegt bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Hydrogels und/oder des Slurries. Vorzugsweise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry anorganische Hydroxide, Oxid/-Hydroxide, Oxide und/oder Salze, in einem Bereich von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt von ≤ 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≤ 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Aluminiumverbindungen können vorzugsweise in höheren Gewichtsanteilen zugesetzt werden.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass dem Hydrogel und/oder dem Slurry Verbindungen des Aluminiums zugesetzt werden, beispielsweise AlOOH (Pseudoböhmit), AlPO_4 , und/oder Al_2O_3 . Vorzugsweise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry AlOOH im Bereich von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Weiterhin bevorzugt setzt man dem Hydrogel und/oder dem Slurry AlOOH im Bereich von 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ferner bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

Die Angabe Gew.-% bezogen auf den Zusatz von Hydroxidverbindungen insbesondere AlOOH ist, wenn nicht anders angegeben, berechnet bezogen auf das Oxid insbesondere Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt berechnet als Oxid.

Ferner kann man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry Al_2O_3 im Bereich von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zusetzen. Weiterhin bevorzugt setzt man dem Hydrogel und/oder dem Slurry Al_2O_3 im Bereich von 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%, ferner bevorzugt im Bereich von 6 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Aluminiumverbindungen können beispielsweise in Form der kommerziell erhältlichen Produkte Pural SB, Disperal und/oder Apyral, erhältlich bei den Firmen Sasol Ltd. und Nabaltec GmbH zugesetzt werden.

AlPO_4 kann dem Hydrogel und/oder dem Slurry in weit variierenden Gewichtsanteilen zugesetzt werden, beispielsweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt.

Ferner können dem Hydrogel und/oder dem Slurry Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide des Zirkons, beispielsweise Zirkonhydroxid und/oder ZrO_2 zugesetzt werden. Zirkonhydroxid und/oder ZrO_2 wird bevorzugt nass vermahlen. Vorzugsweise kann dem Hydrogel und/oder dem Slurry ZrO_2 im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zugesetzt werden.

Die zusetzbaren Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide sind bevorzugt nass vermahlen. Weiterhin weisen die Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1 μm bis 10 μm auf. Die Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide können im Schritt b) mit dem Hydrogel vermahlen werden und/oder getrennt, vorzugsweise nass,

vermahlen werden, es kann jedoch auch erfindungsgemäß vorgesehen sein, den das feingemahlene Hydrogel und optional zusetzbare Hydroxide, Oxid/-Hydroxide und/oder Oxide umfassenden Slurry im Schritt c) erneut zu vermahlen, vorzugsweise nass zu vermahlen. Das Vermahlen des Hydrogels und/oder des Slurries kann mehrfach wiederholt werden.

5

In bevorzugten Ausführungsformen kann im Schritt b) eine Zugabe von Verbindungen der Erdalkalimetalle, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide und/oder Oxide von Erdalkalimetallen, beispielsweise von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid vorgesehen sein.

10

Vorzugsweise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

15

Weiterhin können dem Slurry und/oder dem Hydrogel große organische Moleküle, beispielsweise Polymere, Hydroxycellulose, Polyethylenglycol, Polyamine, anionische und/oder kationische Tenside zugesetzt werden, insbesondere als template zur Optimierung der Trägerstruktur durch Hohlraumbildung nach einer Calcinierung vorzugsweise in einer oxidierenden Atmosphäre.

20

Bevorzugt erzeugt man in Schritt c) einen wässrigen Slurry. Das Lösemittel des Hydrogels im Schritt b) und/oder des Slurries im Schritt c) kann jedoch wenigstens teilweise ausgetauscht werden, beispielsweise kann das Hydrogel und/oder der wässrige Slurry organische Lösemittel, beispielsweise aliphatische Alkohole, bevorzugt Toluol und/oder ein Methanol-Glycerol Gemisch aufweisen. Ein Austausch des Lösemittels umfasst vorzugsweise einen Austausch von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrogels und/oder des Slurries, Wasser.

25

Vorzugsweise weist das Hydrogel im Schritt b) und/oder der Slurry im Schritt c) wenigstens einen Wassergehalt im Bereich von 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrogels und/oder des Slurries, auf. Ein Sprühtrocknen der Trägerpartikel erfolgt beispielsweise bevorzugt aus einer wässrigen Lösung, es kann jedoch vorteilhaft sein, das Lösemittel vor einem Sprühtrocknen wenigstens teilweise auszutauschen.

30

Der pH-Wert des Hydrogels im Schritt b) und/oder des Slurries im Schritt c) kann variieren, bevorzugt liegt der pH-Wert des Hydrogels und/oder des Slurries im neutralen bis basischen Bereich. Vorzugsweise kann der pH-Wert des Hydrogels und/oder des Slurries auf Werte im Bereich von 8 bis 11 eingestellt werden, bevorzugt liegt der pH-Wert des Slurries nach der Einstellung im Bereich von 8 bis 10. Die Einstellung des pH-Wert des Hydrogels und/oder des Slurries kann mit geeigneten Säuren oder Basen erfolgen, vorzugsweise ist der pH-Wert mittels NH_4OH einstellbar.

35

Es kann ferner vorgesehen sein, dass dem Hydrogel im Schritt b) und/oder dem Slurry im Schritt c) ein Binder zugesetzt wird, der den Teilchenbildungsprozess beispielsweise während des Sprühtrocknungsvorgangs fördern und/oder den Zusammenhalt der Partikel verbessern kann. Als Binder können besonders feine, z.B. kolloidal vorliegende, Partikel anorganischer Oxide dienen.

- 5 Es können aber auch Hilfsstoffe, beispielsweise Polymerisate wie Cellulosederivate, Polystyrol und/oder Polymethylmethacrylat als Binder zugegeben werden. Vorteilhafter Weise setzt man dem Hydrogel im Schritt b) und/oder dem Slurry im Schritt c) Hydroxymethylcellulose, bevorzugt im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu.

10

Vorteilhafter Weise kann die Viskosität des Slurries im Schritt c) modifiziert werden. Eine Erhöhung der Viskosität des Slurries ist beispielsweise durch Zugabe von Verbindungen der Erdalkalimetalle, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxide und/oder Oxide von Erdalkalimetallen, beispielsweise von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend

15

Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid einstellbar. Vorzugsweise setzt man im Schritt c) dem Slurry $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu. Die Viskosität des Slurries ist beispielsweise wesentlich für die Partikelgröße der durch Sprühtrocknen erzeugbaren Trägerpartikel.

20

Wesentlich für die Herstellung des Trägers für Katalysatoren ist der Feststoffgehalt des Slurries. Üblicherweise werden hohe Feststoffgehalte im Bereich von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, verwendet. Erfindungsgemäß stellt man im Schritt c) den Feststoffgehalt des Slurries vor der Trocknung auf ≤ 20 Gew.-%, bevorzugt ≤ 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt ≤ 12 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-%, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, ein.

25

30

Überraschender Weise führt ein geringer Feststoffgehalt des Slurries zu Trägerpartikeln, die besonders vorteilhafte Partikeldurchmesser aufweisen.

Die Größe der Partikel kann vor dem Trocknen erneut kontrolliert werden, beispielsweise kann der Slurry filtriert und/oder gesiebt werden, beispielsweise über ein Sieb geeigneter Größe.

35

Die Reihenfolge der Verfahrensschritte a) bis d) ist erfindungsgemäß nicht auf die beschriebene Reihenfolge festgelegt, bevorzugt ist jedoch, dass die Schritte in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden.

Das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers erfolgt vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Es kann jedoch auch erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Trocknen durch andere Verfahren, beispielsweise durch thermisches Trocknen, Trocknen im Vakuum und/oder durch Extraktion des Wassers mittels eines organischen
5 Lösemittels durchzuführen. Weiterhin ist das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries auch mittels einer Kombination geeigneter Verfahren durchführbar. Weiterhin können beispielsweise die sprühgetrockneten Trägerteilchen zusätzlich thermisch getrocknet werden. Bevorzugt ist das Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries mittels Sprühtrocknung durchführbar.

10

Die Trägerpartikel sind vorzugsweise durch Sprühtrocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries herstellbar. Die Bedingungen des Sprühtrocknens können in weiten Bereichen variiert werden. Die Eigenschaften der Trägerpartikel nach dem Sprühtrocknen sind weitgehend durch die Eigenschaften des Slurries festgelegt, somit sind die einzelnen
15 Sprühparameter für die Eigenschaften der Träger weitgehend unkritisch. Die Einstellung der Sprühparameter zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften der Trägerpartikel, wie Temperatur, Gasmenge, Gaseintritts- und -austrittstemperatur und/oder Anfangs- und Endfeuchte, sind dem Fachmann bekannt und werden den Eigenschaften des Gerätes entsprechend ausgewählt.

20

Die vorzugsweise mittels Sprühtrocknen herstellbaren Trägerpartikel weisen in der Regel eine sphäroidische, d.h. kugelförmige, Gestalt auf. Die gewünschte mittlere Partikelgröße der Träger nach dem Sprühtrocknen ist in weiten Bereichen variierbar und kann entsprechend der Verwendung der Träger angepasst werden. Die mittlere Partikelgröße der Träger kann somit
25 beispielsweise entsprechend verschiedenen Verfahren der Polymerisation eingestellt werden.

30

Bevorzugt weisen die vorzugsweise mittels Sprühtrocknung erzeugbaren Trägerpartikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1 µm bis 350 µm, bevorzugt im Bereich von 30 µm bis 150 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 100 µm auf. Besonders bevorzugt weisen
30 die vorzugsweise mittels Sprühtrocknung erzeugbaren Trägerpartikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 µm bis 90 µm, weiterhin bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 70 µm, ferner bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 55 µm, auf.

35

Besonders bevorzugt weisen 70 Vol.-% bis 90 Vol.-% der Trägerpartikel, bevorzugt 80 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $\geq 40 \mu\text{m}$ und $\leq 90 \mu\text{m}$ auf.

Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Slurry-Polymerisations-Verfahren verwendbar sind, können bevorzugt mittlere Partikelgrößen bis zu 350 µm aufweisen, bevorzugt weisen sie eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 µm bis 150 µm auf. Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Gasphasenwirbelschicht-Verfahren verwendbar sind, weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 µm bis 120 µm auf.

Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Suspensions-Verfahren verwendbar sind, weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 µm bis 300 µm auf,

Trägerpartikel, welche vorzugsweise zur Polymerisation in Schleifen-Verfahren verwendbar sind, weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 30 µm bis 150 µm auf.

Trägerpartikel, beispielsweise verwendbar für die Polymerisation in Festbettreaktoren, weisen vorzugsweise mittlere Partikelgrößen von ≥ 100 µm, bevorzugt von ≥ 300 µm, weiterhin bevorzugt im Bereich von 1 mm bis 10 mm, besonders bevorzugt in Bereich von 2 mm bis 8 mm und noch bevorzugter im Bereich von 2,5 mm bis 5,5 mm auf.

Vorzugsweise weisen 10 Vol.-% bis 90 Vol.-% der in Schritt d) erzeugbaren Trägerpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von ≥ 40 µm und ≤ 120 µm auf, bevorzugt weisen 30 Vol.-% bis 80 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von ≥ 30 µm bis ≤ 70 µm, auf. Bevorzugt sind Partikelgrößen der Trägerpartikel im Bereich von ≥ 30 µm bis ≤ 70 µm.

Vorzugsweise weisen in Schritt d) erzeugbare Trägerpartikel, eine Verteilung der Partikelgrößen, insbesondere des Sprühturmaustrags, auf, wobei ≥ 90 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, Partikel mit einer Größe im Bereich von ≥ 16 µm bis ≤ 500 µm, ≥ 75 Vol.-% der Partikel mit einer Größe im Bereich von ≥ 32 µm bis ≤ 200 µm und ≥ 30 Vol.-% der Partikel mit einer Größe im Bereich von ≥ 48 µm bis ≤ 150 µm umfassen.

Besonders vorteilhaft weisen die Trägerpartikel nach der Trocknung, insbesondere nach der Sprühtrocknung, einen geringen Feinanteil auf. Unter dem Feinanteil der Trägerpartikel wird der Anteil an Trägerpartikeln verstanden, der eine Partikelgröße kleiner als 25 µm, bevorzugt kleiner als 22 µm, besonders bevorzugt kleiner als 20,2 µm aufweist. Vorteilhafter Weise weisen nach dem Trocknen ≤ 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von > 0 µm bis ≤ 25 µm, bevorzugt im Bereich von > 0 µm bis ≤ 22 µm, besonders bevorzugt im Bereich von > 0 µm bis $\leq 20,2$ µm auf. Bevorzugt weisen ≤ 3 Vol.-%, besonders bevorzugt ≤ 2 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von > 0 µm bis ≤ 25 µm, vorzugsweise im Bereich von > 0 µm bis ≤ 22 µm, besonders bevorzugt im Bereich von > 0 µm bis $\leq 20,2$ µm auf. Vorzugsweise weisen ≤ 5 Vol.-%, bevorzugt ≤ 2 Vol.-%, der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von > 0 µm bis ≤ 10 µm, auf.

Weiterhin weisen vorzugsweise ≤ 30 Vol.-%, bevorzugt ≤ 20 Vol.-%, besonders bevorzugt ≤ 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Vol.-%, der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 32 \mu\text{m}$, auf.

Ein hoher Feinanteil der Trägerpartikel kann im Folgenden zu einem hohen Feinanteil der unter Verwendung dieser Träger erzeugten Polymerisate führen. Somit wird ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Träger dadurch verwirklicht, dass die Trägerpartikel insbesondere nach einer Sprühtrocknung einen geringen Feinanteil aufweisen.

Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäß herstellbaren Trägerpartikel sehr kompakte Trägerpartikel ergeben, die nach Aufbringen von Katalysatorverbindungen in Polymerisationsreaktionen eine überraschend hohe Aktivität aufweisen können, ohne dass die Trägerpartikel eine möglichst hohe Fragilität, wie im Stand der Technik bevorzugt, aufweisen.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Trägerpartikel weisen ein Porenvolumen auf, welches vorzugsweise im Bereich von $0,2 \text{ ml/g}$ bis $\leq 1,6 \text{ ml/g}$ liegt, bevorzugt weisen die Trägerpartikel ein Porenvolumen im Bereich von $0,5 \text{ ml/g}$ bis $\leq 1,4 \text{ ml/g}$ auf, besonders bevorzugt liegt das Porenvolumen im Bereich von $0,8 \text{ ml/g}$ bis $1,35 \text{ ml/g}$.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Trägerpartikel weisen einen Porendurchmesser auf, welcher vorzugsweise im Bereich von 10 \AA bis $\leq 200 \text{ \AA}$ liegt, bevorzugt weisen die Trägerpartikel ein Porenvolumen im Bereich von 20 \AA bis $\leq 150 \text{ \AA}$ auf, besonders bevorzugt liegt das Porenvolumen im Bereich von 50 \AA bis 130 \AA .

Auf granulären Trägern basierende Katalysatoren weisen häufig eine geringere Produktivität im Vergleich zu sprühgetrockneten Trägern auf. Weiterhin weisen granuläre Träger vielfach eine höhere Festigkeit auf als sprühgetrocknete Träger. Der überraschende Vorteil der erfindungsgemäß herstellbaren Träger gegenüber granulären Trägern liegt darin, dass diese in besonders bevorzugten Ausführungsformen eine höhere katalytischen Aktivität als granuläre Träger bei einer vergleichbaren Festigkeit aufweisen.

Die Oberfläche des anorganischen Trägers kann ebenfalls in weiten Bereichen durch das Trocknen, insbesondere durch das Verfahren der Sprühtrocknung, variiert werden. Vorzugsweise erzeugt man Partikel des anorganischen Trägers, insbesondere eines Sprühturmaustrages, welche eine Oberfläche im Bereich von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt im Bereich von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $700 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt im Bereich von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.

Bevorzugt weisen Träger, die für die Polymerisation verwendbar sind, eine Oberfläche im Bereich von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die spezifische Oberfläche der Trägerpartikel bezieht sich auf die Oberfläche der Trägerpartikel, die mittels Stickstoffadsorption gemäß der BET Technik bestimmt wurde.

5

Das Litergewicht der anorganischen Träger für Katalysatoren liegt bevorzugt im Bereich von 250 g/l bis 1200 g/l, wobei das Litergewicht abhängig von dem Wassergehalt des Trägers variieren kann. Vorzugsweise liegt das Litergewicht für wasserhaltige Trägerpartikel im Bereich von 500 g/l bis 1000 g/l, weiterhin bevorzugt im Bereich von 600 g/l bis 950 g/l und besonders bevorzugt im Bereich von 650 g/l bis 900 g/l. Für Träger, die kein Wasser oder einen sehr geringen Wassergehalt aufweisen, liegt das Litergewicht bevorzugt bei 250 g/l bis 600 g/l.

10

15

Vorzugsweise stellt man den erfindungsgemäßen Träger auf Basis eines Kieselsäure-Hydrogels her. Folglich umfasst der Träger bevorzugt einen hohen Anteil an SiO_2 . Vorzugsweise liegt der Siliciumgehalt des Trägers im Bereich von ≥ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≥ 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 25 Gew.-%, ferner besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 30 Gew.-%, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

20

Dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry auf Basis des feinpartikulären Hydrogels, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogels, kann Aluminium zugesetzt werden, bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen aus der Gruppe umfassend Al_2O_3 , AlPO_4 und/oder AlOOH .

25

Vorzugsweise liegt der Aluminiumgehalt des Trägers im Bereich von ≥ 5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≥ 10 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von ≥ 15 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 25 Gew.-%, ferner besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 30 Gew.-%, weiterhin besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

30

Dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry auf Basis des feinpartikulären Hydrogels, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogels, können ferner Zirkonverbindungen zugesetzt werden, vorzugsweise ausgewählt aus Verbindungen aus der Gruppe umfassend Zirkonhydroxid, Zirkonoxid/-hydroxid, ZrO_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$ und/oder $\text{Zr}(\text{OOCR})_4$, wobei R vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl mit C_1 bis C_{20} , wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl und/oder Phenyl. Die Zirkonverbindungen können mit dem Hydrogel und/oder dem Slurry vermahlen werden und/oder getrennt, vorzugsweise nass, vermahlen werden.

35

Vorzugsweise liegt der Zirkongehalt des Trägers im Bereich von $\geq 0,1$ Gew.-% bis ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,5$ Gew.-% bis ≤ 5 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 1 Gew.-% bis ≤ 4 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

5

Dem Hydrogel im Schritt b) und/oder im Schritt c) dem Slurry auf Basis des feinpartikulären Hydrogels, vorzugsweise Kieselsäure-Hydrogels, kann weiterhin Titan zugesetzt werden, vorzugsweise ausgewählt aus Verbindungen aus der Gruppe umfassend Titanhydroxid, Titanoxid/-hydroxid, TiO_2 , $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ und/oder $\text{Ti}(\text{OOCR})_4$, wobei R vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl mit C_1 bis C_{20} , wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl und/oder Phenyl. Die Titanverbindungen können mit dem Hydrogel und/oder dem Slurry vermahlen werden und/oder getrennt, vorzugsweise nass, vermahlen werden.

10

15

Vorzugsweise liegt der Titangehalt des Trägers im Bereich von $\geq 0,1$ Gew.-% bis ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von $\geq 0,5$ Gew.-% bis ≤ 5 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≥ 1 Gew.-% bis ≤ 4 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägers.

20

Die erfindungsgemäßen Träger für Katalysatoren sind für vielfältige Anwendungen geeignet, beispielsweise als Träger für Hydrierungskatalysatoren, als Träger für Dehydrierungskatalysatoren und/oder als Träger für Festbettkatalysatoren. Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Träger für Katalysatoren für Hydrierungskatalysatoren auf Basis von imprägnierten Rutheniumverbindungen für die Hydrierung von aromatischen Ringen zu aliphatischen Ringen in Anwesenheit von polaren funktionellen Gruppen geeignet. Vorzugsweise sind erfindungsgemäße Träger für Katalysatoren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen verwendbar. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger weisen eine hohe mechanische Festigkeit auf und sind insbesondere auch für die Verwendung in Wirbelschichtreaktoren und/oder gerührten Gasphasenreaktoren geeignet.

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Träger sind jedoch nicht auf Anwendungen, die das Aufbringen von Katalysatorverbindungen umfassen, beschränkt. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Träger ebenso für das Aufbringen von Stoffen geeignet sein, die keine katalytische Aktivität aufweisen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Träger ebenso für den Einsatz in Anwendungen der modernen organischen Synthese und industriellen Verfahren als Katalysator geeignet sein. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Träger selbst als Katalysatoren, beispielsweise in organischen Reaktionen verwendbar, d. h. der Träger kann katalytische Eigenschaften aufweisen.

Die geträgerten Katalysatoren sind beispielsweise dadurch herstellbar, dass man einen oder mehrere Katalysatorverbindungen sowie optional Aktivatoren auf einen erfindungsgemäßen Träger aufbringt. Erfindungsgemäße Träger sind besonders bevorzugt mit einem für die

- 5 Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysator verwendbar. Als Katalysatoren sind hierbei besonders bevorzugt Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ziegler-Natta Katalysatoren, Phillips-Katalysatoren, vorzugsweise auf der Basis von Chromoxiden und/oder Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, welche einen Metallkomplex, beispielsweise Metallocene, Chrom-, Eisen-, Cobalt-,
10 Vanadium-, Nickel-, Palladium- Systeme, sonstige Übergangsmetall-Systeme und/oder einen oder mehrere Aktivatorverbindungen umfassen können, verwendbar.

- 15 Geeignete Aktivatorverbindungen und/oder Cokatalysatoren können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Aluminiumverbindungen wie cyclische und lineare Alumoxane, beispielsweise Methylaluminoxan (MAO), Elektronendonatorverbindungen, Aluminiumalkyle, Borane, Boroxine, Borate, Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink, siliciumorganische Verbindungen, Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften und/oder Mischungen davon.

- 20 Träger für Katalysatoren sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Qualität herstellbar. Ein großer Vorteil der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger für Katalysatoren ist, dass diese in bevorzugten Ausführungsformen trotz ihrer Porosität eine vorteilhafte Härte und Kompaktheit aufweisen. Die erfindungsgemäßen Träger weisen vorzugsweise eine geringere Zerbrechlichkeit und/oder Fragilität als die im Stand der Technik
25 üblichen Träger auf.

- Die vorteilhaften Eigenschaften der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger für Katalysatoren können dazu führen, dass beispielsweise in Polymerisationsreaktionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Träger in Kombination mit einem für die
30 Polymerisation von Olefinen üblichen, dem Fachmann bekannten, Katalysator der Feinanteil der Polymerausbeute deutlich verringert ist. Der Feinanteil eines Polymerisates bezeichnet den Anteil, der kleiner als 250 μm ist, der Feinstanteil eines Polymerisates bezeichnet den Anteil, der kleiner als 125 μm ist. Überraschender Weise weisen die unter Verwendung erfindungsgemäß herstellbarer Träger erzeugten Polymere in bevorzugten Ausführungsformen einen überraschend
35 geringen Anteil des Polymerisates, welcher eine Größe kleiner als 250 μm oder 125 μm umfasst, auf.

Die sehr geringen Feinanteile, die in Polymerisationsverfahren unter Verwendung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger, erzielt werden können bedeuten einen besonderen Vorteil der vorliegenden Erfindung.

- 5 Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann zu einem Polymerisationsprodukt mit verbesserten Eigenschaften, beispielsweise einer verbesserten Foliennote und/oder einem geringeren Stippenniveau der Polymerfolien, führen. Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann ferner zu einer bedeutend besseren Handhabbarkeit des Polymerisationsverfahrens führen.

- 10 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Träger liegt in bevorzugten Ausführungsformen darin, dass unter Verwendung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger das Schüttgewicht der Polymerausbeute deutlich erhöht ist.

- 15 Ein weiterer großer Vorteil der erfindungsgemäßen Träger liegt in besonders bevorzugten Ausführungsformen in einer überraschend hohen Aktivität und Produktivität der auf diesen Trägern geträgerten Katalysatoren bei der Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen.

- 20 Vorteilhafter Weise können die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger Polymerisationsreaktionen mit einer hohen Aktivität und einer Polymerausbeute, die ein hohes Schüttgewicht aufweist, ermöglichen.

- 25 Katalysatorsysteme umfassend erfindungsgemäß herstellbare Träger für Katalysatoren sind unter Aufbringen wenigstens eines Übergangsmetalls und/oder wenigstens einer Übergangsmetallverbindung auf den Träger für Katalysatoren und gegebenenfalls Aktivierung herstellbar.

- 30 Um dem Träger anhaftende Verunreinigungen, insbesondere Feuchtigkeit, zu entfernen, kann der Träger vor dem Aufbringen der Übergangsmetallverbindungen und/oder vor der Dotierung ausgeheizt werden, wobei Temperaturen im Bereich von 45°C bis 1000°C, bevorzugt im Bereich von 100°C bis 750°C bevorzugt sind. Dieses Ausheizen erfolgt während 0,5 Stunden bis 24 Stunden, bevorzugt während 1 Stunde bis 12 Stunden. Das Ausheizen kann in einem Festbettverfahren, einem gerührten Kessel oder einem Fließbettverfahren erfolgen. Die Druckbedingungen sind abhängig von dem gewählten Verfahren, allgemein kann das Ausheizen bei Atmosphärendruck erfolgen, vorteilhaft sind jedoch verminderte Drücke im Bereich von 0,1 mbar bis 500 mbar, besonders vorteilhaft im Bereich von 1 mbar bis 100 mbar und ganz besonders vorteilhaft im Bereich von 2 mbar bis 20 mbar. Für Fließbettverfahren empfiehlt es sich, bei leicht erhöhtem Druck, in einem Bereich von ≥ 1 bar bis 5 bar, bevorzugt im Bereich von 1,1 bar bis 1,5 bar, zu arbeiten.
- 35

Auch eine chemische Vorbehandlung des Trägermaterials mit einer Alkylverbindung bevorzugt von Aluminium, Lithium, Zink, Magnesium und/oder Bor, wie Al(R)_3 , LiR , ZnR_2 , MgR_2 , MgR(Hal) , BR_3 , $\text{AlR}_n(\text{X})_m$ oder einem Alumoxan ist möglich, wobei Hal vorzugsweise ein Halogenatom umfasst, X vorzugsweise OR, Cl, Br umfasst, wobei R vorzugsweise ein Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, bevorzugt ein Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_6$ und besonders bevorzugt ein Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ wie Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl umfasst und n und m vorzugsweise ganze Zahlen von 0 bis 3 sind.

Vorzugsweise bringt man auf den Träger für Katalysatoren wenigstens ein Übergangsmetall und/oder wenigstens eine Verbindung eines Übergangsmetalls, umfassend Übergangsmetalle ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd und/oder Hg, bevorzugt Ti, Zr, Cr, Fe, Ni, und/oder Pd, auf.

Als Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise klassische Ziegler- Verbindungen oder Ziegler-Natta Verbindungen verwendbar. Übliche Katalysatoren dieser Art werden beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, 4. Aufl. 1992, S. 502 ff, beschrieben. Bevorzugte Katalysatoren sind beispielsweise in US-A-4 857 613 sowie in DE-A-19 529 240 beschrieben. Bevorzugt sind Verbindungen auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Single-site Katalysatoren auf der Basis von Metallocenen, sogenannte constrained geometry Komplexe, Nickel und Palladium Bisimin-Systeme, Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen und/oder Chromamide verwendbar.

Geeignete Chromverbindungen sind beispielsweise Chromtrioxid, Chromhydroxid sowie lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure wie Acetate, Oxalate, Sulfate oder Nitrate. Besonders bevorzugt sind Salze von solchen Säuren verwendbar, die beim Aktivieren rückstandsfrei im wesentlichen in Chrom(VI) übergehen, wie Chrom(III)nitratnonahydrat. Ferner sind ebenfalls Chelatverbindungen des Chroms wie Chromderivate von β -Diketonen, β -Ketoaldehyden oder β -Dialdehyden und/oder Komplexverbindungen des Chroms wie Chrom(III)acetylacetonat oder Chromhexacarbonyl, oder auch metallorganische Verbindungen des Chroms, wie Bis(cyclopentadienyl)chrom(II), organische Chrom(VI)säureester oder Bis(aren)chrom(0) verwendbar.

Die Dotierung des Katalysatorträgers mit einer chromhaltigen Komponente erfolgt vorzugsweise aus einer Lösung oder bei flüchtigen Verbindungen aus der Gasphase. Beispielsweise kann die Herstellung von geträgerten Chromkatalysatoren in zwei Schritten erfolgen. In einem ersten Schritt kann das Trägermaterial zunächst mit einer löslichen Chromverbindung in einem geeigneten Lösemittel in Kontakt gebracht werden und anschließend das Lösemittel entfernt

werden. Das Trägermaterial kann dazu in einem Lösungsmittel oder auch in einer Lösung der Chromverbindung suspendiert werden. Anschließend kann in einem zweiten Schritt das Gemisch aus Träger und Chromverbindung, vorzugsweise im Luftstrom oder im Sauerstoffstrom, bei hohen Temperaturen, bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 300°C bis 1100°C calciniert werden.

5 Die Beschaffenheit des Trägermaterials ist hierbei von großer Bedeutung.

Vorzugsweise wird die Chromverbindung zu dem Träger gegeben, der Träger kann jedoch auch in einer Lösung die die entsprechende Chromverbindung umfasst suspendiert und die flüssigen Bestandteile der Reaktionsmischung unter dauernder, möglichst homogener, Durchmischung
10 abgedampft werden. Als Lösemittel eignen sich beispielsweise Wasser, Alkohole, Ketone, Ether, Ester und Kohlenwasserstoffe. Das Aufbringen einer Chromverbindung erfolgt vorzugsweise aus einer 0,05 Gew.-%-igen bis 15 Gew.-%-igen Lösung einer unter den Bedingungen der Aktivierung in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem C₁- bis C₄-Alkohol, wobei das jeweilige Lösemittel vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser enthält. Ferner ist auch eine
15 Beladung des Trägers ohne Lösemittel beispielsweise durch mechanisches Mischen möglich.

Das Gewichtsverhältnis der Chromverbindungen zum Träger während der Beladung liegt bevorzugt im Bereich von 0,001 : 1 bis 200 : 1, vorzugsweise im Bereich von 0,005 : 1 bis 100 : 1.

20 Der Chromgehalt der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Aufbringen wenigstens einer Chromverbindung herstellbaren geträgerten Katalysatoren macht vorzugsweise, bezogen auf das Element, 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des geträgerten Katalysators, aus. Vorzugsweise beträgt der Chromgehalt bezogen auf das Element, 0,3 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des geträgerten Katalysators.
25

Die erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren, vorzugsweise Katalysatoren vom Typ der Phillips-Katalysatoren, insbesondere Chromkatalysatoren, können gegebenenfalls mehrere Übergangsmetalle und/oder Verbindungen von Übergangsmetallen umfassen.
30

Bevorzugt bringt man auf den mit wenigstens einem Übergangsmetall und/oder einer Verbindung eines Übergangsmetalls modifizierten Träger für Katalysatoren wenigstens ein weiteres Übergangsmetall und/oder wenigstens eine weitere Verbindung eines Übergangsmetalls, bevorzugt umfassend Übergangsmetalle ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn und/oder Pd, auf.
35

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren können wenigstens eine Verbindung eines Übergangsmetalls, beispielsweise Titan und/oder Vanadium, sowie eine

Verbindung des Magnesiums und/oder eine interne Elektronendonoverbindung sowie Cokatalysatoren und/oder eine Aluminiumverbindung und gegebenenfalls eine weitere externe Elektronendonoverbindung aufweisen.

- 5 Erfindungsgemäß sind sowohl reine Übergangsmetallverbindungen als auch Mischungen verschiedener Übergangsmetallverbindungen zur Modifikation des Trägers verwendbar, wobei sowohl Mischungen von Metallocenen oder Ziegler-Natta-Verbindungen untereinander als auch Mischungen von Metallocenen mit Ziegler-Natta-Verbindungen vorteilhaft sein können. Ebenfalls können auch Mischungen von Metallocenen, Ziegler-Natta-Verbindungen und/oder
- 10 Chromverbindungen geeignet sein.

- Bei der Herstellung eines geträgerten Katalysators ist es ferner bevorzugt, dass man auf den Träger für Katalysatoren wenigstens eine Komplexverbindung eines Übergangsmetalls, bevorzugt eine Metallocenverbindung, vorzugsweise umfassend ein Übergangsmetall ausgewählt aus der
- 15 Gruppe umfassend Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn und/oder Pd aufbringt.

- Bevorzugt sind solche Übergangsmetallkomplexe, welche zwei miteinander verbrückte aromatische Ringsysteme als Liganden enthalten. Verwendbar sind beispielsweise verbrückte, vorzugsweise ansa-verbrückte, wie unverbrückte Metallocenkomplexe mit π -Liganden wie
- 20 Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenyl-Liganden, die vorzugsweise substituiert sein können, wobei sich symmetrische oder unsymmetrische Komplexe mit Zentralmetallen ergeben können. Vorzugsweise umfassen verwendbare Metallocenverbindungen ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn und/oder Pd, wobei Titan und insbesondere Zirkon besonders bevorzugt sind.

- 25 Bevorzugt sind Zirkonocen- oder Titanocenkomplexe der Oxidationsstufe +4, besonders bevorzugt Zirkonkomplexe der Oxidationsstufe +4, verwendbar. Bevorzugte Zirkonverbindungen sind beispielsweise aus DE 197 16 239 A1 bekannt. Weiterhin bevorzugte Verbindungen, insbesondere Singe-site-Systeme, sind beispielsweise aus Chem. Rev., 2000, Vol. 100(4), S. 1167-1682 und/oder V.C. Gibson et al., Chem. Rev., 2003, 103, 283-315 bekannt.
- 30

- Besonders bevorzugt sind Zirkonverbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkondichlorid, die
- 35 entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen, Ethylenbis(4, 5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkon-dichlorid, und/oder Bis-(1,3- dimethylcyclopentadienyl)zirkon-dichlorid, wobei die Verbindung Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkon-dichlorid, n-BuMeCp₂ZrCl₂, ganz besonders bevorzugt ist.

Der Zirkongehalt der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren geträgerten Metallocenkatalysatoren macht vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des geträgerten Katalysators, aus.

Es ist auch möglich Mischungen verschiedener Metallocenverbindungen oder Mischungen verschiedener Katalysatoren in der Polymerisation einzusetzen.

Eine Aktivierung der auf erfindungsgemäß herstellbare Träger aufgetragenen Übergangsmetalle und/oder Verbindungen von Übergangsmetallen erfolgt gegebenenfalls in Abhängigkeit von den verwendeten Übergangsmetallen und/oder Verbindungen.

Vorteilhafter Weise aktiviert man den mit wenigstens einem Übergangsmetall und/oder wenigstens einer Verbindung eines Übergangsmetalls modifizierten Träger für Katalysatoren, vorzugsweise indem man thermisch aktiviert, bevorzugt calciniert und/oder oxidiert, halogeniert, vorzugsweise fluoriert, und/oder wenigstens eine Aktivatorverbindung zusetzt.

Eine Aktivierung des mit wenigstens einem Übergangsmetall und/oder wenigstens einer Verbindung eines Übergangsmetalls modifizierten Träger für Katalysatoren kann in üblicher Weise erfolgen.

Eine Aktivierung eines mit Chrom oder einer Chromverbindung modifizierten Katalysators erfolgt bevorzugt unter Bedingungen, die so gewählt sind, dass das Chrom im fertigen Katalysator im wesentlichen im sechswertigen Zustand vorliegt.

Eine thermische Aktivierung eines beispielsweise mit Chrom oder einer Chromverbindung modifizierten Katalysators erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen in einer oxidierenden Atmosphäre, kann aber auch in nicht-oxidierenden Atmosphäre beispielsweise in Inertgas, Stickstoff oder reduzierenden Gas wie CO oder Wasserstoff oder im Vakuum erfolgen.

In bevorzugten Ausführungsformen kann vorgesehen sein, dass man einen wenigstens mit Chrom oder einer Chromverbindung modifizierten Träger für Katalysatoren aktiviert, indem man:

- a) halogeniert; und/oder
- b) in einer oxidierenden, reduzierenden und/oder neutralen Atmosphäre thermisch aktiviert; und/oder
- c) erneut in reduzierender Atmosphäre thermisch aktiviert,

wobei man bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 400°C bis 1000°C, vorzugsweise im Bereich von 450°C bis 900°C thermisch aktiviert. Es ist bevorzugt, dass man einen wenigstens mit Chrom oder einer Chromverbindung modifizierten Träger für Katalysatoren aktiviert, indem man halogeniert, und in einer oxidierenden, reduzierenden und/oder neutralen Atmosphäre thermisch aktiviert und anschließend nochmals in reduzierender Atmosphäre aktiviert.

Die thermische Aktivierung erfolgt vorzugsweise in einem Gasstrom, welcher wasserfreien Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthält, z. B. in Luft, bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 1100°C, bevorzugt im Bereich von 500°C bis 900°C. Hierbei kann die Aktivierung in einem Fließbett und/oder in einem stationären Bett, oder in einem Wirbelbett, bevorzugt unter Vakuum, erfolgen. Bevorzugt erfolgt eine thermische Aktivierung in Wirbelbettreaktoren.

Mit Chrom oder einer Chromverbindung modifizierte Katalysatoren können ferner mit Fluorid dotiert werden. Eine Dotierung mit Fluorid kann während der Herstellung des Trägers, dem Aufbringen des Übergangsmetalls oder der Übergangsmetallverbindung oder während der Aktivierung erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Herstellung des geträgerten Katalysators wird die Dotierung während des Aufbringens des Übergangsmetalls oder der Übergangsmetallverbindung durchgeführt, wobei ein Fluorierungsmittel zusammen mit der gewünschten Chromkomponente, beispielsweise durch Coimprägnierung des Trägers mit einer Lösung des Fluorierungsmittels und der gewünschten Chromverbindung, aufgebracht wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dotierung mit Fluor im Anschluss an die Aufbringung des Chroms während des Aktivierungsschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei wird die Fluorid-Dotierung besonders bevorzugt zusammen mit der Aktivierung bei Temperaturen im Bereich von 400°C bis 900°C in Luft durchgeführt. Eine geeignete Vorrichtung dazu ist beispielsweise ein Wirbelschichtaktivator.

Fluorierungsmittel sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Ammoniumhexafluorosilikat), NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ geeignet. Bevorzugt sind Fluorierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$ einsetzbar. Besonders bevorzugt ist $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ einsetzbar.

Das Fluorierungsmittel wird im allgemeinen in einer Menge im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des eingesetzten Katalysators, eingesetzt. Vorzugsweise werden

2 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des eingesetzten Katalysators, eingesetzt In Abhängigkeit von der Fluoridmenge im Katalysator können die Eigenschaften der hergestellten Polymere variiert werden.

- 5 Vorteilhafter Weise kann eine Fluorierung des Katalysatorsystems zu einer engeren Molekulargewichtsverteilung der durch eine Polymerisation erhältlichen Polymerisate führen, als eine Polymerisation durch einen nicht fluorierten Katalysator .

- 10 Zur erfindungsgemäßen Herstellung eines geträgerten Katalysators verwendbare Metallocenkomplexe sind für sich teilweise nicht oder wenig polymerisationsaktiv und können mit einem Aktivator in Kontakt gebracht werden um eine gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Aus diesem Grund werden Verfahren zur Polymerisation von Olefinen durchgeführt, indem man die Polymerisation und/oder Copolymerisation in Gegenwart von Metallocenkomplex(en) gegebenenfalls in Anwesenheit von wenigstens einer Aktivatorverbindung durchführt.
- 15

- 20 Geeignete Aktivatorverbindungen sind beispielsweise solche vom Alumoxantyp, Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium, Bor, beispielsweise $B(C_2H_5)_3$, und/oder Zink, Verbindungen wie Aluminiumalkyle, Aluminiumalkoxyalkyle, Aluminiumhydridalkyle und/oder AlR_2Hal , wobei Hal ein Halogenatom, R vorzugsweise ein Alkyl mit C_1-C_{12} , bevorzugt ein Alkyl mit C_1-C_6 und besonders bevorzugt ein Alkyl mit C_1-C_4 wie Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl umfasst. Kombinationen von verschiedenen Aktivatoren sind ebenfalls verwendbar.

- 25 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare geträgerte Katalysatoren sind insbesondere verwendbar für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen.

- 30 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren geträgerten Katalysatoren sind insbesondere zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen verwendbar, indem man die Polymerisation und/oder Copolymerisation in Gegenwart von geträgerten Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche durchführt.

- 35 Die erfindungsgemäß herstellbaren Katalysatorsysteme sind in den bekannten Polymerisationsverfahren, wie Hochdruck-Polymerisationsverfahren, Suspensions-Polymerisationsverfahren, Lösungs-Polymerisationsverfahren und/oder Gasphasenpolymerisation verwendbar. Geeignete Reaktoren sind beispielsweise kontinuierlich betriebene Rührreaktoren, Schleifenreaktoren, Wirbelbettreaktoren oder horizontal oder vertikal gerührte Pulverbettreaktoren, Rohrreaktoren oder Autoklaven. Selbstverständlich kann die Reaktion auch in einer Reihe von mehreren, hintereinander geschalteten Reaktoren erfolgen. Die Verweilzeit

hängt entscheidend von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen ab. Sie liegt üblicherweise im Bereich von 0,2 Stunden bis 20 Stunden, meistens im Bereich von 0,5 Stunden bis 10 Stunden. Vorteilhafte Druck- und Temperaturbereiche der Polymerisationsreaktionen können in weiten Bereichen variieren und liegen vorzugsweise im Bereich von -20°C bis 300°C und/oder im Bereich von 1 bar bis 4000 bar, abhängig von der Polymerisationsmethode.

Bei Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegt der Druck vorzugsweise im Bereich von 1000 bar bis 4000 bar, bevorzugt im Bereich von 2000 bar bis 3500 bar, die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 200°C bis 280°C , bevorzugt im Bereich von 220°C bis 270°C . Bei Lösungs-Polymerisationsverfahren liegt die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 110°C bis 250°C , bevorzugt im Bereich von 120°C bis 160°C . Bei Lösungs-Polymerisationsverfahren liegt der Druck vorzugsweise im Bereich bis 150 bar. Bei Suspensions-Polymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem Alkan polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen bei Suspensions-Polymerisationsverfahren liegen vorzugsweise im Bereich von 50°C bis 180°C , bevorzugt im Bereich von 65°C bis 120°C , der Druck liegt bevorzugt im Bereich von 5 bar bis 100 bar.

Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten bei der Polymerisation ist generell unkritisch. Es kann sowohl Monomer vorgelegt werden und anschließend das Katalysatorsystem zugegeben werden, als auch das Katalysatorsystem zunächst mit Lösemittel vorgelegt werden und anschließend Monomer zugegeben werden.

Optional können Antistatika der Polymerisation zugegeben werden. Bevorzugte Antistatika sind beispielsweise ZnO und/oder MgO , wobei diese Antistatika vorzugsweise im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Katalysatormischung, einsetzbar sind. Der Wassergehalt von ZnO oder MgO ist vorzugsweise geringer als 0,5 Gew.-% vorzugsweise geringer als 0,3 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtmasse. Beispielhaft für ein verwendbares kommerziell Produkte sei hier Stadis 450, erhältlich bei der Firma Dupont genannt. Verwendbare Antistatika sind beispielsweise aus DE 22 93 68, US 5026795 und US 4182810 bekannt.

Weiterhin können der Polymerisation weitere übliche Zusatzmittel zugegeben werden, beispielsweise Stabilisatoren, Füllstoffe.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren geträgerten Katalysatoren sind zur Polymerisation und/oder Copolymerisation ungesättigter Verbindungen, beispielsweise nichtkonjugierter und konjugierter Diene, polarer Monomere oder vinylaromatischer Verbindungen geeignet.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren geträgerten Katalysatoren sind vorzugsweise zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von Ethen und α -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen verwendbar. Bevorzugt sind einfach und/oder mehrfach ungesättigte Olefine, bevorzugt 1-Alkene, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethen, Propen, Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen und/oder Decen, bevorzugt Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen und/oder 1-Decen, besonders bevorzugt Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und/oder 1-Octen. Insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und/oder 1-Octen können in verflüssigtem oder flüssigem Zustand auch das Lösemittel der Polymerisation- und/oder Copolymerisationsreaktion bilden.

Die Molmasse der Polymerisate kann durch Zugabe von in der Polymerisationstechnik gebräuchlichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und über einen weiten Bereich eingestellt werden. Weiterhin ist es möglich, beispielsweise inerte Lösemittel wie beispielsweise Toluol oder Hexan, Inertgase wie Stickstoff oder Argon oder kleinere Mengen Polymerisat mitzuverwenden.

Bevorzugt enthalten Katalysatorsysteme umfassend Metallocenverbindungen eine metalloceniumionenbildende Verbindung. Geeignete metalloceniumionen-bildende Verbindungen sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Besonders geeignet als metalloceniumionen-bildende Verbindung sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen.

Bevorzugt führt man die Polymerisation und/oder Copolymerisation unter Verwendung von erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren gegebenenfalls in Anwesenheit von wenigstens einer Aktivatorverbindung durch. Vorzugsweise handelt es sich bei der Aktivatorverbindung um eine Organometallverbindung, vorzugsweise eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe umfassend B, Al, Zn und/oder Si.

Bevorzugt enthalten Katalysatorsysteme umfassend Metallocenverbindungen als Aktivatorverbindungen Organometall-Verbindungen eines (Halb-)metalls der 3 oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems, die auch als "Cokatalysator" bezeichnet werden, vorzugsweise Verbindungen der Elemente Bor oder Aluminium. Dabei sind halogenidfreie Verbindungen bevorzugt. Die organischen Reste der Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend die Reste Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkaryloxy- und Aralkoxy- bzw. fluorsubstituierte Derivate.

Besonders geeignete Aktivatorverbindungen sind beispielsweise solche vom Alumoxantyp, bevorzugt Aluminoxane mit Alkylgruppen am Aluminium, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Phenyl- oder Benzylaluminoxan, insbesondere bevorzugt Methylaluminoxan, MAO. Geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es wird angenommen, dass es sich hierbei
5 um eine Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^kAlO)_s$ und die linearen Aluminoxane durch die Formel $R^k(R^kAlO)_sAlR^k_2$ zusammengefaßt werden, wobei s den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 1 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 1 bis 30. R^k ist vorzugsweise ein Alkyl mit
10 C_1 - C_{12} , bevorzugt ein Alkyl mit C_1 - C_6 und besonders bevorzugt ein Alkyl mit C_1 - C_4 wie Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Isobutyl.

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden.
15 Derartige Aktivatorkomponenten sind beispielsweise aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere sind als Aktivatorverbindungen Borane, Boroxine oder Borate, beispielsweise Trialkylboran, Triarylboran, Trimethylboroxin, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylborat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole verwendbar. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei
20 perfluorierte Arylreste tragen. Als besonders geeignete Aktivatorverbindung sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aluminoxan, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder Tris(pentafluorophenyl)boran verwendbar.

25 Auch Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften sind einsetzbar, wie z. B. Silberborate, insbesondere Silber-tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Ferroceniumborate, insbesondere Ferrocenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Ferrocenium-tetraphenylborat.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, bevorzugt
30 Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Triisopropylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden. Auch die Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

35 Als Aktivatorverbindungen können weiterhin Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink verwendet werden, wie Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium,

Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Methyllithium, Ethyllithium, Methylzinkchlorid, Dimethylzink oder Diethylzink. Weiterhin können Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels ebenfalls geeignete Aktivatoren sein.

5 Kombinationen von verschiedenen Aktivatoren können ebenfalls verwendet werden. Dies ist z. B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane, Boroxine (WO-A-93/16116) und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit verwendbaren Metallocen möglich.

10 Die Menge verwendbarer Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell sind Aluminoxane in signifikanten molaren Überschüssen einsetzbar und das Molverhältnis Metallocenkomplex zu Aktivatorverbindung kann von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt von 1:1 bis 1:2000 und besonders bevorzugt von 1:10 bis 1:1000. Das Molverhältnis von Metallocenkomplex zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

15 Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran liegt vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:20, bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:15, und besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:5, zu Methylaluminoxan bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:2000 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:10 bis 1:1000. Da viele der Aktivatoren, wie Aluminiumalkyle gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte
20 scavenger), ist die eingesetzte Menge von der Verunreinigung der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann wird empirisch die optimale Menge bestimmen.

Vorzugsweise wird die Metallocenverbindung, insbesondere bevorzugt eine Zirkonverbindung, vor dem Aufbringen auf den Träger mit der Aktivatorverbindung in Kontakt gebracht. Bevorzugt wird
25 eine verwendbare Zirkonverbindung vor dem Aufbringen auf den Träger mit einer Lösung von MAO in organischen Lösemitteln, vorzugsweise Toluol, vermischt und anschließend eine Mischung umfassend Zirkonverbindung, MAO in Lösemittel dem Träger zugesetzt.

30 Die Metallocenkomplexe und die optionalen Aktivatorverbindungen können mit dem Träger nacheinander oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden, vorzugsweise in einem inerten Lösemittel, das nach der Immobilisierung des Metallocenkomplexes abfiltriert oder verdampft werden kann. So kann zuerst ein Kontakt-bringen des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trägers mit der oder den Übergangsmetallverbindung(en) erfolgen. Auch eine Voraktivierung der

35 Übergangsmetallverbindung(en) mit einer oder mehreren Aktivatorverbindung(en) vor dem in Kontakt-bringen mit dem Träger ist möglich. Bevorzugt sein kann auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Zugabe des zu polymerisierenden Olefins und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses

Gemisches mit dem Olefin. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

5 Die Polymerisation kann diskontinuierlich, beispielsweise in Rührautoklaven, oder kontinuierlich beispielsweise in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifenreaktoren erfolgen, insbesondere gemäß dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben. Auch halb-kontinuierliche Verfahren, bei denen nach Vermischen aller Komponenten Monomer oder Monomergemische im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden, sind verwendbar.

10 Von den genannten Polymerisationsverfahren sind Gasphasenpolymerisationen, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren oder gerührte Gasphasen, Lösungspolymerisationen, sowie Suspensionspolymerisationen, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, bevorzugt. Besonders bevorzugt führt man die Polymerisation und/oder Copolymerisation als Gasphasenwirbelschichtverfahren und/oder Suspensionsverfahren durch. Die
15 Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z. B. Wasserstoff, in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.
20 Gegebenenfalls ist Wasserstoff zur Verwendung als Molekulargewichtsregler verwendbar.

Generell sind geträgerte Katalysatoren mit Partikelgrößen im Bereich von 1 µm bis 400 µm, vorzugsweise im Bereich von 40 µm bis 200 µm einsetzbar, in Festbettreaktoren vorzugsweise geträgerte Katalysatoren mit Partikelgrößen im Bereich von 0,5 mm bis 10 mm.

25 Für die Polymerisation und/oder Copolymerisation im Gasphasenwirbelschichtverfahren setzt man vorzugsweise geträgerte Katalysatoren mit einer mittleren Partikelgröße der Katalysatorpartikel im Bereich von 30 µm bis 300 µm, bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 80 µm, ein:

30 Für die Polymerisation und/oder Copolymerisation im Suspensionsverfahren setzt man vorzugsweise geträgerte Katalysatoren mit einer mittleren Partikelgröße der Katalysatorpartikel im Bereich von 30 µm bis 350 µm, bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 100 µm, ein.

35 Vorteilhafter Weise liegt bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren in besonderen Ausführungsformen der Austrag des Polymerisates mit einer Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 125 \mu\text{m}$ im Bereich von $\leq 15 \text{ Gew.-%}$, bevorzugt im Bereich von $\leq 5 \text{ Gew.-%}$, besonders bevorzugt im

Bereich von ≤ 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Austrags.

- 5 Vorteilhafter Weise kann bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation im Gasphasenwirbelschichtverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren der Austrag des Polymerisates mit einer Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 125 \mu\text{m}$ im Bereich von ≤ 13 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≤ 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≤ 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von ≤ 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Austrags, liegen. Bevorzugt kann auch bei einer
- 10 Polymerisation und/oder Copolymerisation im Suspensionsverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren der Austrag des Polymerisates mit einer Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 125 \mu\text{m}$ im Bereich von ≤ 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≤ 5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≤ 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
- 15 Austrags, liegen.

- In weiterhin vorteilhafter Weise liegt bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren in bevorzugten Ausführungsformen der Austrag des Polymerisates mit einer Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$
- 20 bis $\leq 250 \mu\text{m}$ im Bereich von ≤ 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≤ 20 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≤ 15 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≤ 10 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Austrags.

- 25 Vorteilhafter Weise kann bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation, insbesondere von Alk-1-en, im Gasphasenwirbelschichtverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren der Austrag des Polymerisates mit einer Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 250 \mu\text{m}$ im Bereich von ≤ 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≤ 20 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≤ 15 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von
- 30 ≤ 10 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Austrags, liegen. Bevorzugt kann bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation im Suspensionsverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren der Austrag des Polymerisates mit einer Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 250 \mu\text{m}$ im Bereich von ≤ 20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≤ 15
- 35 Gew.-%, weiterhin bevorzugt im Bereich von ≤ 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≤ 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Austrags, liegen.

Die sehr geringen Feinanteile, die in Polymerisationsverfahren unter Verwendung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Träger erzielt werden können, bezeichnen einen besonderen Vorteil der vorliegenden Erfindung. Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann zu einem Polymerisationsprodukt mit verbesserten Eigenschaften, beispielsweise einer verbesserten Foliennote und/oder einem geringeren Stippenniveau der Polymerfolien, führen. Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann ferner zu einer bedeutend besseren Handhabbarkeit des Polymerisationsverfahrens führen. Ein geringerer Feinanteil des Polymerisats kann in vorteilhafter Weise dazu führen, dass die Bildung von Brocken, Wandbelägen und Agglomeraten im Reaktor, welche insbesondere in Gasphasen-Verfahren die Austragsleitungen verstopfen und zu einem Abstellen und Reinigen der Anlage führen können, verhindert oder zumindest deutlich vermindert werden kann.

Die erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatorsysteme zeichnen sich in besonders bevorzugten Ausführungsformen weiterhin dadurch aus, dass unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatorsysteme Polymerisate und/oder Copolymerisate, insbesondere herstellbar aus Alk-1-en, mit einer hohen Schüttdichte und geringen Feinanteilen und/oder Feinstanteilen herstellbar sind. Feinstanteile bezeichnen im Sinne dieser Erfindung Anteile des Polymerisates, die kleiner als 125 µm sind.

Vorteilhafter Weise liegt bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren insbesondere herstellbar aus Alk-1-en, das Schüttgewicht des Polymerisats im Bereich von 300 g/l bis 600 g/l, bevorzugt im Bereich von 400 g/l bis 550 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 450 g/l bis 530 g/l.

Bevorzugt liegen bei Polymerisation und/oder Copolymerisation im Gasphasenwirbelschichtverfahren und/oder Suspensionsverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren insbesondere herstellbar aus Alk-1-en das Schüttgewicht des Polymerisats im Bereich von 300 g/l bis 600 g/l, bevorzugt im Bereich von 400 g/l bis 550 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 450 g/l bis 530 g/l.

Ein weiterer großer Vorteil kann in besonders bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Träger in einer überraschend hohen Aktivität und Produktivität der auf diesen Trägern geträgerten Katalysatoren bei der Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen liegen.

Ein besonderer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren geträgerten Katalysatoren liegt in ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen in einer hohen Produktivität bei einem geringen Feinanteil.

Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren geträgerten Katalysatoren kann in bevorzugten Ausführungsformen zu einem hohen Molekulargewicht des Polymerausstrags führen. Dieses ist in Abhängigkeit von Katalysator und Polymerisationsbedingungen steuerbar.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren sind Polyolefine zugänglich, die ein hervorragendes Eigenschaftsprofil besitzen. Insbesondere die Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen unter Verwendung erfindungsgemäß herstellbarer geträgerter Katalysatoren kann zu Polyethylen mit einem niedrigen Feinanteil und einer engen Verteilung des Schüttgewichtes führen. Aufgrund dieser vorteilhaften Kombination der Eigenschaften sind diese Polyethylene hervorragend verarbeitbar.

Unter Verwendung von erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren lassen sich Polymerisate und/oder Copolymerisate von Olefinen darstellen. Die Verwendung des Begriffs Polymerisation umfasst sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d. h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 4 000 000 können erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die unter Verwendung von erfindungsgemäß herstellbaren geträgerten Katalysatoren hergestellten Polymerisate und Copolymerisate von Olefinen vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern, enthaltend Polymerisate von Olefinen gemäß der vorliegenden Erfindung als wesentliche oder ausschließliche Komponente.

Das folgende Ausführungsbeispiel erläutert die Erfindung zusätzlich.

Allgemeine technische Vorbemerkungen:

Analytik:

Die Bestimmung der Partikelgröße der Hydrogelpartikel erfolgte durch Siebanalyse mit einem Mastersizer S long bed Ver. 2.15, Malvern Instruments GmbH, unter Verwendung folgender Systemparameter: Brennweite 300RF mm, Streumodell 3SSD, Strahllänge 2,40 mm, Modul MS17.

Zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers der Trägerpartikel wurde durch Coulter-Counter-Analyse nach ASTM Standard D 4438 die Korngrößenverteilung der Trägerpartikel ermittelt und daraus der volumenbezogene Mittelwert (Medianwert) berechnet.

Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie nach DIN 66133.

5 Die Bestimmung der Oberfläche, der Porenradien und des Porenvolumens der Trägerpartikel erfolgt mittels Stickstoffadsorption gemäß der BET Technik (S. Brunauer et al., Journal of the American Chemical Society, 60, S. 209-319, 1929).

10 Die Bestimmung des Silicium- und Aluminiumgehaltes sowie des Metallgehaltes der Trägerpartikel und des Katalysators erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES).

Die Viskosität der Polymere (Staudingerindex η) wurde nach ISO1628 (bei 135°C; 0,001 g/ml Decalin) bestimmt.

15 Die Polymerdichte wurde nach ISO 1183 bestimmt.

Die Bestimmung des Schüttgewichts des Polymergrießes wurde gemäß DIN 53466 durchgeführt.

20 Die Bestimmung der Schüttdichte des Polymergrießes wurde gemäß DIN 53468 durchgeführt.

Der HLMFR (high load melt flow rate) wurde nach ISO 1133 bei 190°C unter einer Last von 21,6 kg (190°C/21,6 kg) bestimmt.

25 Der MFR (melt flow rate) wurde nach ISO 1133 bei 190°C unter einer Last von 2,16 kg (190°C/2,16 kg) bestimmt.

Die Bestimmung der Siebverteilung und die Korngrößenverteilung des Polymergrießes wurde nach DIN 53477 Ausg. 1992-1, "Prüfung von Kunststoffen, Trockensiebanalyse" durchgeführt.

30 Die Bestimmung der Molmassenverteilungen erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-Chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards an einem Waters 150C.

35 Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Polymerisationen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Ausführungsbeispiele

1. Herstellung des Trägers

Zur Herstellung des Hydrogels wurde eine Mischdüse, beispielsweise dargestellt in DE-A 21 03
5 243, mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem
Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer betrug 14 mm, die Mischraumlänge, einschließlich
Nachmischstrecke, 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer
war eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es
schlossen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher
10 Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in
Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm betrug. Für die primäre Mischzone war
demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10 : 1. Für die sich
anschließende sekundäre Mischzone lag dieses Verhältnis bei 15. Als Spritzmundstück wurde ein
flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des
15 Kunststoffschlauches geschoben.

Beschickt wurde diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33- gewichtsprozentiger Schwefelsäure von
20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 1100 l/h Wasserglaslösung, herstellbar aus
technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO_2 und 8 Gew.-% Na_2O durch Verdünnung mit
20 Wasser, mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem
Druck von ebenfalls ca. 3 bar. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer
wurde durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH- Wert
zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 s in der
Nachmischzone verblieb, bevor es durch das Düsenmundstück als fächerförmiger
25 Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt wurde. Der Strahl zerteilte sich während des Fluges
durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend
kugelige Form übergingen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu
kugelförmigen Hydrogel-Teilchen erstarrten. Die Hydrogel-Teilchen wiesen eine glatte Oberfläche
auf, waren klar und wiesen einen Feststoffgehalt von etwa 17 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , auf.

30 Die Hydrogel-Teilchen wiesen folgende Kornverteilung auf: 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% im Bereich
von > 8 mm, 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% im Bereich von 6 mm bis 8 mm, 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%
im Bereich von 4 mm bis 6 mm und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% im Bereich von < 4 mm

35 Die Hydrogel-Teilchen wurden in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit
Hydrogel-Teilchen gefüllt war, und in dem die Kugeln sofort ohne Alterung mit ca. 50°C warmem,
schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozess
salzfrei gewaschen wurden.

Verwendet wurden Hydrogelkugeln bis 20 mm. Der Feststoffgehalt von 5 gleichen Ansätzen des gewaschenen Kieselsäure-Hydrogels wurde jeweils mit vollentsalztem Wasser auf ca. 10 Gew.-%, berechnet als SiO_2 , eingestellt. Die Ansätze 1 bis 5 des Hydrogels wurden jeweils getrennt voneinander in einer handelsüblichen Mühle vorzerkleinert. Nachfolgend wurden die Ansätze 1 bis 5 des Hydrogels jeweils getrennt voneinander in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle sehr fein vermahlen. Die für die Ansätze 1 bis 5 erhaltenen Partikelgrößen sind in der Tabelle I angegeben. Hierbei haben X 10, X 50, X 90 jeweils die Bedeutung, dass 10 Vol.-%, 50 Vol.-%, bzw. 90 Vol.-% der Hydrogelpartikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, kleiner als die angegebene Partikelgröße sind.

Tabelle I

	X 10 μm	X 50 μm	X 90 μm	Feststoffgehalt [Gew.-%]
Ansatz 1	1,86	5,46	13,63	10,64
Ansatz 2	2,07	6,28	15,74	10,3
Ansatz 3	2,06	6,24	15,75	10,78
Ansatz 4	2,13	6,39	16,15	10,69
Ansatz 5	2,22	6,6	16,71	11,14

Zu Ansatz 1 des feinputikulären Kieselsäure-Hydrogels aus Schritt b) wurden 1,1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, Hydroxymethylcellulose (Walocel, erhältlich bei der Firma Wolff) gegeben. Zu Ansatz 2 wurden 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, Hydroxymethylcellulose (Walocel, erhältlich bei der Firma Wolff) und AlOOH berechnet als 6 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, gegeben. Zu Ansatz 3 wurde AlOOH berechnet als 6 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, gegeben. Zu Ansatz 4 wurde AlOOH berechnet als 12 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, gegeben. Zu Ansatz 5 wurde AlOOH berechnet als 18 Gew.-% Al_2O_3 , bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zugesetzt. Der Feststoffgehalt der Slurries wurde mit Wasser jeweils auf ca. 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eingestellt.

Die Slurries der Ansätze 1 bis 5 wurden sprühgetrocknet. Die sprühgetrockneten Ansätze wurden jeweils auf $< 0,4 \text{ mm}$ gesiebt. Die Trägerpartikel sämtlicher Ansätze wiesen eine Oberfläche im Bereich von $400 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Porendurchmesser im Bereich von 70 \AA bis 110 \AA und ein Porenvolumen im Bereich von $0,800 \text{ ml/g}$ bis $1,200 \text{ ml/g}$ auf. Eine Siebanalyse nach Coulter Counter ergab, dass der Anteil der Partikel sämtlicher Ansätze $< 20,2 \text{ }\mu\text{m}$ im Bereich von weniger als 2,0 Vol.-% und der Anteil der Partikel $< 32 \text{ }\mu\text{m}$ im Bereich von weniger als 20 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, lag. Die mittlere Partikelgröße lag im Bereich von $40 \text{ }\mu\text{m}$ bis $70 \text{ }\mu\text{m}$.

2. Polymerisationsbeispiele mit Chromkatalysatoren

2.1 Aufbringen einer Chromverbindung

- 5 Zu jeweils 3000 g der Träger gemäß den Ansätzen 1 bis 5 wurden jeweils 240 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in insgesamt 4 l Methanol gegeben und die Suspensionen während 30 min bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer gerührt. Anschließend wurde unter Vakuum bei 80°C das Methanol abgezogen und die mit Chrom beladene Katalysatorvorstufen getrocknet. Der Chromgehalt betrug jeweils 1 Gew.-% Chrom, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

10

2.2 Aktivierung und Dotierung

- Die Aktivierung der mit Chrom beladenen Träger gemäß den Ansätzen 1 bis 5 erfolgte bei 550°C. Es wurden 2,5 Gew.-% Ammoniumhexafluorosilikat (ASF), bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, zugegeben. Zur Aktivierung wurde die Katalysatorvorstufe innerhalb 1 Stunde auf 350°C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, anschließend bis auf 550°C aufgeheizt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt, wobei bei einer Temperatur von 350°C unter N_2 abgekühlt wurde.

15

2.3 Polymerisation

- 20 Die Polymerisationen wurden als Suspensionsverfahren in einem 0,2 m³-PF-Schleifenreaktor in Isobutan durchgeführt. Es wurden fünf Versuche mit erfindungsgemäßen gemäß 2.1 und 2.2 hergestellten Katalysatoren durchgeführt. Die Einstellung der Schmelzflussrate und der Dichte erfolgte über die Hexenkonzentration bzw. Ethenkonzentration. Es wurde bei Reaktortemperaturen von 100°C bis 105°C polymerisiert. Der Reaktordruck betrug 39 bar.
- 25 Die Polymerisationsbedingungen sind in der Tabelle II zusammengefasst.

25

2.4 Vergleichsversuch

- Die Katalysatorpräparation und Polymerisation erfolgte wie unter 2.1 bis 2.3 angegeben, mit der Ausnahme, dass anstelle eines erfindungsgemäßen Trägers ein kommerziell erhältlicher sprühgetrockneter Träger des Typs ES 70X, erhältlich bei der Firma Inneos-Silicas verwendet wurde.

30

Tabelle II zeigt die Reaktorbedingungen und die Polymeranalyse der erfindungsgemäßen Beispiele und des Vergleichsversuchs.

35

Tabelle II

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Vergleichs- Beispiel
T _{Pol.} [°C]	103	101,5	104	104	103,7	103
Ethen [Vol.-%]	14,37	16,31	15,74	16,09	15,73	16
Hexen [Vol.-%]	0,42	0,48	0,54	0,56	0,55	0,55
Ausstoß [kg/h]	33	32	33	32	33	34
P/K [g PE/g Kat.]	6700	3300	8000	6580	5050	3356
HLMFR [g/10 min]	1,9	2,05	1,8	1,8	1,8	1,9
η [dl/g]	5,21	5,3	5,4	4,68	5,04	4,45
Dichte [g/cm ³]	0,9510	0,9508	0,9496	0,9496	0,9483	0,9500
Schüttgewicht [g/l]	492	505	501	493	495	554
< 125 μ m [Gew.-%]	0,51	1,3	0,63	0,66	0,81	6,41
< 250 μ m [Gew.-%]	3,09	8,1	4,9	5,22	6,69	19,56
< 500 μ m [Gew.-%]	23,01	41,4	34,6	38,79	48,06	45,34
< 1,0 mm [Gew.-%]	91,39	97,5	94,7	96,56	97,99	91,11
< 2,0 mm [Gew.-%]	99,83	99,9	99,8	99,72	99,76	99,94
d' [μ m]	0,75	0,65	0,69	0,67	0,61	0,65

verwendete Abkürzungen:

P/K: g PE / g Katalysatormenge, Produktivität

5 HLMFR: Schmelzflussrate (high load melt flow rate) (190°C/21,6 kg)

η Viskosität, Staudingerindex

d': mittlere Teilchengröße

10 Wie aus den Beispielen der Tabelle II ersichtlich ist, lag der Polymerisataustrag < 125 μ m und < 250 μ m bei den erfindungsgemäßen Beispielen in einem erfindungsgemäßen Bereich und war deutlich geringer als bei dem Vergleichsbeispiel.

3. Polymerisationen mit geträgerten Metallocen-Katalysatoren

3.1 Vorbehandlung der Träger

Träger gemäß den Ansätzen 1 bis 5 wurden bei einer Temperatur von 600°C, während 6 Stunden
5 in einem Festbettverfahren ausgeheizt.

3.2 Aufbringen einer Zirkonocenverbindung

Es wurden 0,5 mmol $n\text{BuMeCp}_2\text{ZrCl}_2$ mit 60 mmol einer 30 %-MAO-Lösung in Toluol (erhältlich
bei der Firma Albemarle) vermischt und 45 min gerührt. Das Verhältnis Al : Zr betrug 120 : 1.
10 Diese Lösung wurde anschließend auf 10 g der vorbehandelten Träger getropft, 45 min
nachgerührt und der beladene Träger anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die
Beladung betrug 50 μmol Metallocen pro g des Trägers berechnet als SiO_2 .

3.3 Polymerisation

15 Die Polymerisationen wurden in mit Stickstoff inertisierten 1-Literautoklaven durchgeführt. Es
wurden jeweils 150 g Polyethylengrieß bei 70°C vorgelegt. Hierzu wurden 14,5 ml Heptan, 125
mg IPRA (erhältlich bei der Firma Witco) (50 mg pro ml) in Heptan zugegeben und 5 min gerührt.
Es wurden neun Versuche mit erfindungsgemäßen Trägern durchgeführt, wobei der $n\text{BuMeCp}_2$
 ZrCl_2 -Metallocenkatalysators als Feststoff zugegeben und der Katalysatorbehälter mit 2 ml
20 Heptan nachgespült wurde. Anschließend wurde der Reaktor geschlossen und 10 min gerührt.
Anschließend wurden 10 bar Argon aufgedrückt und der Ethyldruck auf 20 bar eingestellt. Die
Polymerisationsdauer betrug 1 h, während dessen Hexen und gegebenenfalls Wasserstoff in den
in der Tabelle III angegebenen Mengen zugeführt wurden. Nach 1 h wurde das System entspannt
und das Polymer im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Polymer entnommen und
25 gewogen.

3.4 Vergleichsversuche

Es wurden drei Vergleichsversuche durchgeführt, wobei die Katalysatorpräparation und
Polymerisation wie unter Angaben unter 3.1 bis 3.3 angegeben erfolgte, mit der Ausnahme, dass
30 anstelle eines erfindungsgemäßen Trägers als Träger kommerziell erhältliche Produkte des Typs
ES 747JR erhältlich bei der Firma Inneos-Silicas (Vergleichsbeispiel 2), SG3325A erhältlich bei
der Firma Grace (Vergleichsbeispiel 3), Sylopol 2107 erhältlich bei der Firma Grace
(Vergleichsbeispiel 4) verwendet wurden.

35 Tabelle III zeigt Polymerisationsbedingungen und Produktivität der erfindungsgemäßen
Metallocen-Katalysatoren und von Vergleichsversuchen.

Tabelle III

	Hexen zum Reaktor [ml]	Wasserstoff zum Reaktor [ml]	Produktivität [g Polymer / g Katalysator]
Beispiel 6	11	34	673
Beispiel 7	24	64	1509
Beispiel 8	16	38	1050
Beispiel 9	9	19	843
Beispiel 10	11	-	634
Beispiel 11	15	-	951
Beispiel 12	14	-	860
Beispiel 13	12	-	736
Beispiel 14	13	-	736
Vergleichsbeispiel 2	6	-	364
Vergleichsbeispiel 3	5	-	372
Vergleichsbeispiel 4	8	-	472

- 5 Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Produktivität bei den erfindungsgemäßen Beispielen deutlich höher lag und sich die erfindungsgemäßen Metallocen-Katalysatoren in den durchgeführten Polymerisationen durch eine deutlich höhere Produktivität gegenüber den Vergleichsversuchen auszeichneten.

3.5 Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren im Gasphasenwirbelschicht-Verfahren

- 10 In einem Gasphasenreaktor wurden in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler Co-Polymerisationen von Ethen mit Hexen durchgeführt. Es wurde bei einem Druck von 20 bar und einer Temperatur von 95°C bis 100°C polymerisiert. Es wurden drei Versuche mit erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatoren durchgeführt, wobei $n\text{BuMeCp}_2\text{ZrCl}_2$ auf einen erfindungsgemäßen Träger gemäß Ansatz 3 aufgebracht war.

- 15 Die Polymerisationsbedingungen und Analytik des Polymerisataustrags sind in der Tabelle IV aufgeführt.

3.6 Vergleichsversuch

- 20 Die Katalysatorpräparation und Polymerisation erfolgten wie unter 3.1, 3.2 und 3.5 angegeben, mit der Ausnahme, dass anstelle eines erfindungsgemäßen Trägers ein kommerziell erhältlicher sprühgetrockneter Träger des Typs ES 70X, erhältlich bei der Firma Inneos-Silicas verwendet wurde.

Tabelle IV zeigt die Polymerisationsbedingungen und Analytik des Polymerisataustrags der Metallocen-Katalysatoren umfassend erfindungsgemäß hergestellte Katalysatoren und des Vergleichsversuchs in einer Gasphasenwirbelschicht-Anlage.

5 Tabelle IV

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Vergleichs- Beispiel 5
P/K [g Pol/g Kat.]	3574	3446	1970	2502
T _{Pol.} [°C]	95,0	95,0	95,1	100,3
H ₂ [l/h]	4,5	4,5	3,9	1,1
Hexen [Vol.-%]	1,20	1,20	0,92	0,90
Hexen [g/h]	460	452	495	220
Ausstoß [kg/h]	5,6	5,4	5,0	3,6
Feing. KGZ [g/3h]	38	26	1	57
Rückstand [kg]	20,5	19,5	18,4	10,3
Brocken > 5 mm [g/3h]	22	17	2	636
MFR [g/10 min]	2,6	2,9	5,2	1,7
Schüttgewicht [g/l]	417	443	425	455
Dichte [g/cm ³]	0,9231	0,9233	0,9221	0,9276
η [dl/g]	1,66	1,53	1,41	1,96
Hexen [Gew.-%]	5,2	5,0	6,6	2,7
M _w [g/mol]	89675	90752	73162	137375
M _n [g/mol]	21831	23225	20980	40604
M _w /M _n = Q	4,1	3,9	3,5	3,4

Abkürzungen:

MFR: Schmelzflussrate (melt flow rate) (190°C/2,16 kg)

Feing. KGZ: Feingutaustrag des Kreisgaszyklons

10 Brocken: Brocken über einer Größe von 5 mm

Aus der Tabelle IV ist ersichtlich, dass bei den erfindungsgemäßen Beispielen der Feingutaustrag des Kreisgaszyklons, d.h. der Feinstaubaustrag, deutlich geringer ist als bei dem Vergleichsbeispiel. Der Feinstaubaustrag korreliert mit der Belag- und Brockenbildung im Reaktor sowie dem Feinanteil der Polymerisation. Wie aus den Beispielen ersichtlich ist, lag die Brockenbildung bei den erfindungsgemäßen Beispielen deutlich geringer, als bei dem Vergleichsbeispiel.

15

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen, umfassend die Schritte:
- a) Herstellung eines Hydrogels;
 - b) Vermahlen des Hydrogels zu einem feinkpartikulären Hydrogel;
 - c) Erzeugung eines Slurries auf Basis des feinkpartikulären Hydrogels;
 - d) Trocknen des das feinkpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers für Katalysatoren;
 - e) Erzeugung des geträgerten Katalysators durch Aufbringen wenigstens eines Übergangsmetalls und/oder wenigstens einer Übergangsmetallverbindung auf den Träger für Katalysatoren und gegebenenfalls Aktivierung,
- 10 **dadurch gekennzeichnet**, dass man im Schritt b) ein feinkpartikuläres Hydrogel erzeugt, wobei:
- wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
 - wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
 - 20 - wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$, aufweisen, und wobei man in Schritt e) einen gemäß den Schritten a) bis d) herstellbaren Träger für Katalysatoren verwendet.
- 25 2. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man auf den Träger für Katalysatoren wenigstens ein Übergangsmetall und/oder wenigstens eine Verbindung eines Übergangsmetalls, umfassend Übergangsmetalle ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd und/oder Hg, bevorzugt Ti, Zr, Cr, Fe, Ni, und/oder Pd, aufbringt.
- 30 3. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man auf den mit wenigstens einem Übergangsmetall und/oder einer Verbindung eines Übergangsmetalls modifizierten Träger für Katalysatoren wenigstens ein weiteres Übergangsmetall und/oder wenigstens eine weitere Verbindung eines Übergangsmetalls, bevorzugt umfassend Übergangsmetalle ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn und/oder Pd, aufbringt.
- 35

4. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man auf den Träger für Katalysatoren wenigstens eine Komplexverbindung eines Übergangsmetalls, bevorzugt eine Metallocenverbindung, vorzugsweise umfassend ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn und/oder Pd aufbringt.
5. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den mit wenigstens einem Übergangsmetall und/oder wenigstens einer Verbindung eines Übergangsmetalls modifizierten Träger für Katalysatoren aktiviert, vorzugsweise indem man thermisch aktiviert, bevorzugt calciniert und/oder oxidiert, halogeniert, vorzugsweise fluoriert, und/oder wenigstens eine Aktivatorverbindung zusetzt.
6. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man einen wenigstens mit Chrom oder einer Chromverbindung modifizierten Träger für Katalysatoren aktiviert, indem man:
- a) halogeniert; und/oder
 - b) in einer oxidierenden, reduzierenden und/oder neutralen Atmosphäre thermisch aktiviert; und/oder
 - c) erneut in reduzierender Atmosphäre thermisch aktiviert,
- wobei man bei Temperaturen im Bereich von 400°C bis 1000°C, vorzugsweise im Bereich von 450°C bis 900°C thermisch aktiviert.
7. Geträgerter Katalysator insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen herstellbar nach einem der vorherigen Ansprüche.
8. Geträgerter Katalysator nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Chromgehalt, bezogen auf das Element, 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des geträgerten Katalysators, ausmacht.
9. Verwendung von geträgerten Katalysatoren für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polymerisation und/oder Copolymerisation in Gegenwart von geträgerten Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche durchführt.
10. Verwendung von geträgerten Katalysatoren zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polymerisation

und/oder Copolymerisation gegebenenfalls in Anwesenheit von wenigstens einer Aktivatorverbindung durchführt.

- 5 11. Verwendung von geträgerten Katalysatoren zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei der Aktivatorverbindung bevorzugt um eine Organometallverbindung, vorzugsweise eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe umfassend B, Al, Zn und/oder Si handelt.
- 10 12. Verwendung von geträgerten Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polymerisation und/oder Copolymerisation als Gasphasenwirbelschichtverfahren und/oder Suspensionsverfahren durchführt.
- 15 13. Verwendung von geträgerten Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man für die Polymerisation und/oder Copolymerisation im Gasphasenwirbelschichtverfahren geträgerte Katalysatoren mit einer mittleren Partikelgröße der Katalysatorpartikel im Bereich von 30 µm bis 300 µm, bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 100 µm, einsetzt.
- 20 14. Verwendung von geträgerten Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man für die Polymerisation und/oder Copolymerisation im Suspensionsverfahren geträgerte Katalysatoren mit einer mittleren Partikelgröße der Katalysatorpartikel im Bereich von 30 µm bis 350 µm, bevorzugt im Bereich von 40 µm bis 100 µm, einsetzt.
- 25 15. Verwendung von geträgerten Katalysatoren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei einer Polymerisation und/oder Copolymerisation im Gasphasenwirbelschichtverfahren der Austrag des Polymerisats mit einer Partikelgröße im Bereich von > 0 µm bis ≤ 125 µm im Bereich von ≤ 15 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von ≤ 5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von ≤ 3 Gew.-%, ganz besonders
30 bevorzugt im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Austrags, liegt.
- 35 16. Polymerisate von Olefinen, erhältlich unter Verwendung von geträgerten Katalysatoren gemäß einem der vorherigen Ansprüche.
17. Fasern, Folien und/oder Formkörper, enthaltend Polymerisate von Olefinen erhältlich gemäß einem der vorherigen Ansprüche, vorzugsweise als wesentliche oder ausschließliche Komponente.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen, umfassend die Schritte:

- 5 a) Herstellung eines Hydrogels;
 b) Vermahlen des Hydrogels zu einem feinpartikulären Hydrogel;
 c) Erzeugung eines Slurries auf Basis des feinpartikulären Hydrogels;
 d) Trocknen des das feinpartikuläre Hydrogel umfassenden Slurries unter Erhalt des Trägers für Katalysatoren;
- 10 e) Erzeugung des geträgerten Katalysators durch Aufbringen wenigstens eines Übergangsmetalls und/oder wenigstens einer Übergangsmetallverbindung auf den Träger für Katalysatoren und gegebenenfalls Aktivierung,
- wobei man im Schritt b) ein feinpartikuläres Hydrogel erzeugt, wobei:
- 15 - wenigstens 5 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 3 \mu\text{m}$; und/oder
- wenigstens 40 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 12 \mu\text{m}$, und/oder
- wenigstens 75 Vol.-% der Partikel, bezogen auf das Gesamtvolumen der Partikel, eine Partikelgröße im Bereich von $> 0 \mu\text{m}$ bis $\leq 35 \mu\text{m}$,
- 20 aufweisen, und wobei man in Schritt e) einen gemäß den Schritten a) bis d) herstellbaren Träger für Katalysatoren verwendet.